

Kamil Paweł Banaszkiwicz, Iwona Maria Pasiecznik

Ocena możliwości zastosowania procesu zestalania chemicznego do unieszkodliwiania gleby zanieczyszczonej toluenem

Technologia zestalania chemicznego ma powszechne zastosowanie do unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych, a także odpadów o dużej zawartości metali śladowych [1, 2]. Celem tej technologii jest poprawa właściwości fizycznych odpadów, ograniczenie ich powierzchni, przez którą może następować migracja zanieczyszczeń oraz ograniczenie toksyczności i mobilności zanieczyszczeń zawartych w odpadach [3]. Do najczęściej stosowanych reagentów służących do stabilizacji/zestalania odpadów należą cement portlandzki, wapno, popioły lotne i żużle wielkopieczowe oraz ich mieszaniny, a także spoiwa organiczne, takie jak asfalt. W wyniku stosowania spoiw silnie alkalicznych zanieczyszczenia (głównie jony metali) ulegają wytrąceniu do form trudno rozpuszczalnych, adsorpcji na powierzchni produktów procesu hydratacji cementu lub substytucji w wyniku wzajemnego oddziaływania z produktami hydratacji cementu [4]. Uzyskane w ten sposób mieszaniny odpadowe mogą być następnie formowane w monolity o dowolnym kształcie i wielkości lub granulaty.

W przypadku zanieczyszczeń organicznych, z uwagi na ich wpływ na proces wiązania cementu (reakcje hydratacji i hydrolizy), technologia ta ma pewne ograniczenia. W zależności od ilości i rodzaju związków organicznych, mogą one przyspieszać bądź opóźniać proces hydratacji cementu [5]. Autorzy pracy [6] przeprowadzili badania nad wpływem rozpuszczalników organicznych (toluen, cykloheksanol i heksanol) na kinetykę hydratacji cementu portlandzkiego i wykazali, że rozpuszczalniki polarne w znacznie większym stopniu wydłużają proces hydratacji cementu niż rozpuszczalniki niepolarnie. Dodatkowo wiele związków organicznych powoduje pogorszenie właściwości produktów cementowych w czasie – na przykład fenol, heksachlorobenzen czy trójchloroetylen opóźniają twardnienie spoiw cementowych [5]. Stopień uwalniania fazy organicznej z uzyskanych produktów zależy od ich rozpuszczalności w wodzie oraz dyfuzji przez zestalone spoiwo. Dodatkowo przetwarzanie w procesie cementacji odpadów zawierających lotne lub częściowo lotne związki organiczne, z uwagi na konieczność mechanicznego mieszania oraz egzotermiczny charakter procesu wiązania cementu, powoduje uwalnianie par tych związków. W szczególności dotyczy to etapu homogenizacji mieszaniny

odpadowo-cementowej [7, 8]. Pomimo różnych ograniczeń proces zestalania chemicznego może być skuteczną metodą przetwarzania odpadów charakteryzujących się niską zawartością zanieczyszczeń organicznych (w tym lotnych związków organicznych) i może stanowić alternatywę dla drogich technologii ich termicznego przetwarzania (jak spopielenie czy wityfikacja). Unieszkodliwianie odpadów zawierających związki organiczne może polegać na ich bezpośrednim unieruchomieniu w matrycach cementowych bądź unieruchomieniu zanieczyszczeń w matrycach z dodatkiem adsorbentów czy środków utleniających lub redukujących [9]. Minerale ilaste, zeolity i węgle aktywne są najczęściej wykorzystywane jako dodatki adsorbujące związki organiczne i inne zanieczyszczenia [10]. W pracy [7] wykazano możliwość unieruchomienia ksyleny w matrycach cementowych. Glebę zanieczyszczoną ksylenem traktowano dużymi dawkami cementu CEM II 32,5 R (w ilości 50÷200% masy odpadów), co zmniejszyło maksymalną chwilową zawartość ksyleny aż o 78%.

Celem badań opisanych w niniejszej pracy było wskazanie możliwości zastosowania procesu zestalania chemicznego do unieszkodliwiania gleby lub odpadów zanieczyszczonych węglowodorami aromatycznymi. Materiał badawczy stanowiła gleba zanieczyszczona toluenem.

Przedmiot i metody badań

Gleba użyta do testów laboratoryjnych pochodziła z terenów wiejskich województwa dolnośląskiego. Zgodnie z klasyfikacją zawartą w normie [11], badana gleba należała do mało wilgotnych ($W=4,28\%$), nisko organicznych ($I_z=4,21\%$), zaś według normy [12] – do drobnoziarnistych i niespoistych. Badania składu granulometrycznego wykazały, że ponad 98% masy gleby stanowiła frakcja piaszkowa. Na podstawie wyznaczonych średnic zastępczych obliczono wartości wskaźników uziarnienia gleby (tab. 1):

– wskaźnik krzywizny uziarnienia (C_C):

$$C_C = \frac{d_{30}^2}{d_{10} d_{60}} \quad (1)$$

– wskaźnik jednorodności uziarnienia (C_U):

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2)$$

w których:

d_{10} , d_{30} i d_{60} – średnice cząstek, które wraz z mniejszymi stanowią odpowiednio 10%, 30% i 60% masy próbki, mm

Tabela 1. Charakterystyka właściwości gleby
Table 1. Soil characteristics

Parametr		Wartość	
Gęstość objętościowa	ρ	1,41 g/cm ³	
Wilgotność	W	4,28%	
Strata prażenia	I_z	4,21%	
Fracja [11]	kamienista	>63 mm	0,00%
	żwirowa	2÷63 mm	0,41%
	piaskowa	0,063÷2 mm	98,49%
	pyłowa	0,002÷0,063 mm	1,10%
	iłowa	<0,002 mm	0,00%
Średnica zastępcza	d_{60}	0,450 mm	
	d_{30}	0,287 mm	
	d_{10}	0,180 mm	
Wskaźnik krzywizny uziarnienia	C_C	1,02	
Wskaźnik jednorodności uziarnienia	C_U	2,50	
Klasyfikacja ze względu na C_U i C_C	materiał jednorodnie uziarniony (jednofrakcyjny), dobrze uziarniony		

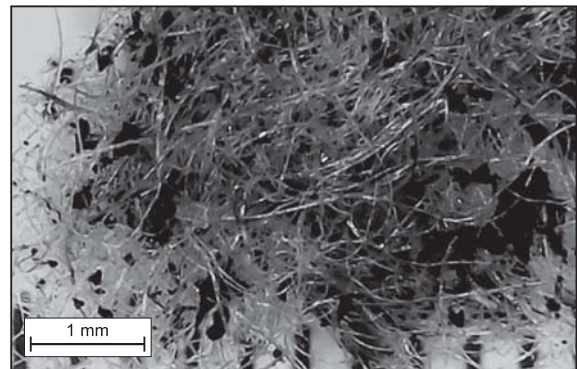
Analizowana gleba charakteryzowała się wskaźnikiem jednorodności uziarnienia (C_U) równym 2,5. W przypadku, gdy $C_U \leq 5$ (zgodnie z normą [12]) lub $C_U < 6$ (zgodnie z normą [11]), wówczas taki materiał klasyfikuje się jako jednorodnie uziarniony (jednofrakcyjny).

Próbki gleby o masie 200 g i charakterystyce podanej w tabeli 1 umieszczono w pojemnikach i zanieczyszczono toluenem w ilości 0,09% wag. Następnie pojemniki szczelnie zamknięto i mieszano na wytrząsarce Heidolph Reax 20/8 przez 2 min. W testach zestalania chemicznego tak przygotowanych próbek gleby zastosowano trzy materiały wiążące:

– cement portlandzki CEM I 42,5 R (Górażdże Cement SA; cement PREMIUM 42,5 R); spoiwo to spełnia warunki normy [13], charakteryzuje się szarą barwą, a jego głównym składnikiem jest klinkier portlandzki (95÷100%),

– cement portlandzki CEM I 42,5 R z dodatkiem ziemi okrzemkowej, która jest naturalną skałą osadową składającą się z pancerzyków jednokomórkowych glonów (okrzemek); ziemia okrzemkowa jest materiałem makroporowatym (ponad 80% objętości stanowią wolne przestrzenie) [14]; jej główny składnik – tlenek krzemu(IV) występuje w postaci amorficznej (80÷95% SiO₂), ponadto występują tlenek glinu(III) zawarty głównie w glinokrzemianach jako kaolinit czy smektyt (2÷4% Al₂O₃) oraz tlenek żelaza(III) jako hematyt (0,5÷2% Fe₂O₃) [15]; z uwagi na dominację makroporów, materiał ten stosowany jest głównie jako adsorbent mineralny substancji ciekłych, głównie ropopochodnych; w przypadku przetwarzania suchych odpadów, rozbudowana powierzchnia porów ziemi okrzemkowej umożliwia uwieszenie powietrza procesowego w wolnych przestrzeniach; zdolność ziemi okrzemkowej do adsorpcji związków hydrofobowych, takich jak amoniak, izopropylamina czy toluen wykazano w pracach [16, 17],

– cement portlandzki CEM I 42,5 R z dodatkiem kordu tekstylnego o średnicy włókien 25÷30 μm (rys. 1), otrzymanego w procesie recyklingu opon samochodowych; wykorzystany w eksperymencie materiał charakteryzował się dużą zawartością gumy odpadowej o średnicy cząstek



Rys. 1. Kord tekstylny w powiększeniu 30×
Fig. 1. Textile fibers magnified 30×

<1 mm; guma składająca się z kauczuku naturalnego, syntetycznego oraz sadzy, jako materiał mikroporowaty, wykazuje zdolność do adsorpcji wielu zanieczyszczeń organicznych. Wysoką skuteczność adsorpcji lotnych i półlotnych związków organicznych w mieszaninach cementowych z dodatkiem gumy pochodzącej z procesu recyklingu opon wykazano między innymi w pracach [18, 19].

Proces zestalania gleby zanieczyszczonej toluenem przeprowadzono w reaktorze do zapraw cementowych Tecnotest B205/X5. Urządzenie umieszczono pod wyciągiem laboratoryjnym w celu zapewnienia stałego kierunku i natężenia przepływu powietrza, jednocześnie uniemożliwiając kumulowanie się par zanieczyszczeń gazowych w pomieszczeniu. Bezpośrednio do misy reaktora wprowadzono sondy do poboru próbek gazowych wraz z filtrami przeciwpylowymi (spiekany oraz rozbieralny filtr typu DC/AC). Wszystkie kanały kończyły się na tej samej głębokości, około 2 cm poniżej krawędzi misy. Próbki powietrza z nad mieszaniny reakcyjnej transportowano przewodami teflonowymi do detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Dodatkowo do misy wprowadzono czujnik w celu rejestracji temperatury i wilgotności powietrza w reaktorze. Każdą mieszaninę wiążącą zastosowano w dwóch seriach badawczych.

Cały proces zestalania gleby trwał 10 min (etap ujednorodnienia gleby z poszczególnymi składnikami zestalającymi – 5 min, etap mieszania mokrej mieszanki – 5 min). Materiały (gleba i spoiwa) mieszano ze stałą prędkością obrotową mieszadła 62 obr./min wokół osi misy i 140 obr./min wokół własnej osi. Po każdym pomiarze wszystkie kanały płukano czystym powietrzem w celu usunięcia resztek gazów i pyłów skumulowanych w przewodach. Serię pomiarową rozpoczynano od pomiaru tła (weryfikacja czystości powietrza, około 60 s MicroFID). Skuteczność wytypowanych mieszanin zestalających oceniono na podstawie charakterystyki emisji zanieczyszczeń gazowych w trakcie procesu mechanicznego mieszania poszczególnych składników oraz testów przeprowadzonych z próbkami zestalanej gleby.

Skuteczność unieruchamiania zanieczyszczeń gazowych w glebie określono porównując ilorazy sum stężeń chwilowych toluenu (zmierzonych w trakcie obu faz procesu) nad próbką unieszkodliwianą mieszaniną cementu i dodatku sorpcyjnego (C_i) oraz próbką porównawczą bez dodatków (C_i^0). W przypadku skuteczności względnej (E_w), zgodnie z formułą opracowaną przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. EPA) [20], uwzględniono także rozcieńczenie gleby wynikające z wprowadzenia składników adsorbujących oraz wiążących:

$$E_w = \left[1 - (1 + U_d) \frac{\sum_{i=1}^{600} C_i}{\sum_{i=1}^{600} C_i^0} \right] 100 \quad (3)$$

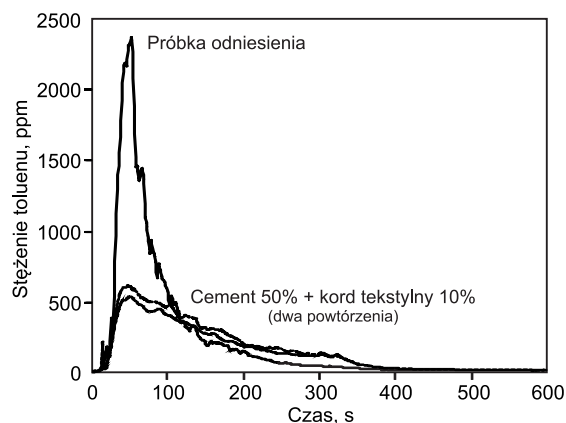
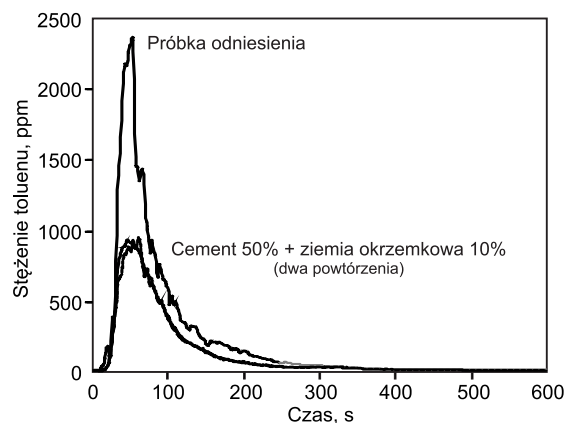
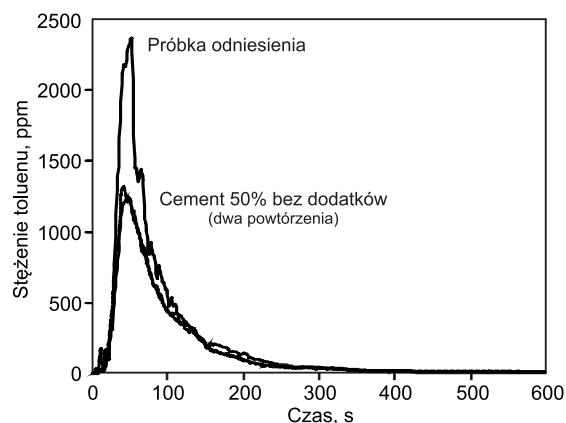
Udział dodatków (U_d) stanowił iloraz masy zastosowanych dodatków (łącznie z wodą zarobową) i masy unieszkodliwianej gleby [20].

Kolejnym elementem oceny procesu zestalania zanieczyszczonej gleby było sprawdzenie właściwości fizycznych i mechanicznych zestalonych próbek. W tym celu wszystkie otrzymane monolity poddano badaniu wytrzymałości mechanicznej na ściskanie oraz nasiąkliwości masywnej (w odniesieniu do masy próbki wysuszonej).

Dyskusja wyników badań

Na rysunku 2 przedstawiono zmiany chwilowego stężenia toluenu zarejestrowane detektorem MicroFID. Pomiar potwierdził, że w trakcie unieszkodliwiania gleby zanieczyszczonej lotnymi związkami organicznymi metodą zestalania uwalniane są znaczne ilości zanieczyszczeń gazowych. Największą emisję toluenu odnotowano w początkowym etapie homogenizacji odpadów (próbka odniesienia – bez cementu). Eksperymenty, podobnie jak w badaniach zestalania próbek gleby zanieczyszczonej ksylenem [7], potwierdziły korzystny wpływ hermetyzacji zestalającego materiału z użyciem spoiw hydraulicznych. Wprowadzenie cementu w ilości 50% masy gleby spowodowało zmniejszenie maksymalnej chwilowej zawartości toluenu o 44÷47%, przy czym zmniejszenie całkowitej emisji toluenu w wyniku procesu cementacji nie przekroczyło 28% (tab. 2). Z uwagi na wysoki stopień rozcieńczenia gleby dodatkami wiążącymi oraz wodą zarobową, skuteczność względna (E_w) miała wartość ujemną. Dodatkowo nie odnotowano istotnego wpływu drobnoziarnistego spoiwa na charakterystykę emisji zanieczyszczeń gazowych. Podobnie jak w przypadku próbki odniesienia, uwolnienie 90% toluenu nastąpiło już w trzeciej minucie fazy homogenizacji suchych składników (rys. 3).

Największy stopień ograniczenia emisji toluenu osiągnięto w przypadku mieszaniny cementu i ziemi okrzemkowej (tab. 2). Badania potwierdziły, że oprócz hermetyzacji gleby drobnoziarnistym spoiwem dochodziło do uwiecznienia gazów procesowych w przestrzeniach porowych ziemi okrzemkowej [16, 17]. Skuteczność bezwzględna procesu zestalania zanieczyszczonej gleby z użyciem mieszaniny cementu z ziemią okrzemkową w proporcji 50%+10%



Rys. 2. Wpływ składu mieszaniny zestalającej na emisję toluenu

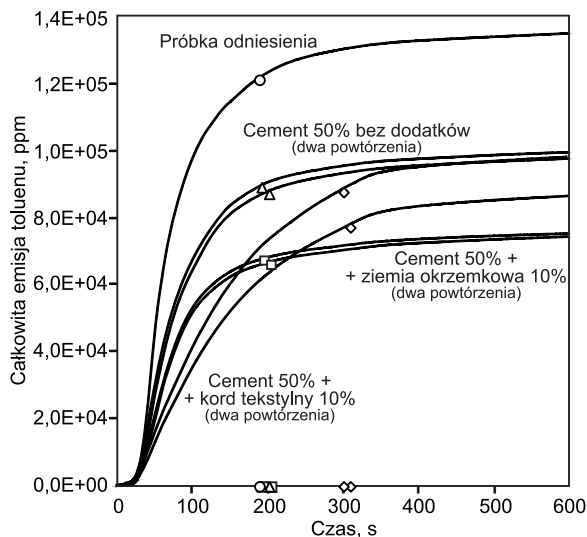
Fig. 2. Influence of solidifying mixture composition on emission of toluene

Tabela 2. Skuteczność unieruchomienia toluenu w zestalonych próbkach gleby
Table 2. Toluene immobilization efficacy in solidified soil samples

Zawartość cementu + + zawartość dodatku, odsetek masy próbki gleby	Maksymalne chwilowe stężenie toluenu, ppm	Całkowita emisja toluenu (C_i)***, ppm	Skuteczność procesu, %	
			bezwzględna (E)****	względna (E_w)****
0%+0% (próbka odniesienia)	2368	134804	–	–
50%+0% (dwa powtórzenia)	1251	97259	27,85	–33,46
	1321	99437	26,24	–36,45
50%+10%* (dwa powtórzenia)	931	75214	44,21	–8,79
	947	74042	45,07	–7,11
50%+10%** (dwa powtórzenia)	528	86081	36,14	–24,54
	610	97741	27,49	–41,40

*ziemia okrzemkowa, ** kord tekstylny

suma stężeń chwilowych nad mieszaniną reakcyjną, *względem próbki odniesienia



Rys. 3. Dynamika emisji toluenu w trakcie procesu zestalania chemicznego gleby

Fig. 3. Dynamics of toluene emission during chemical soil solidification process

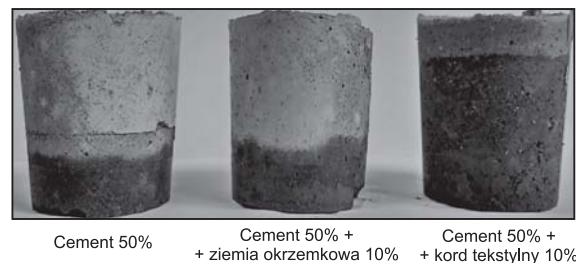
wynosiła aż 45%. Jednocześnie odnotowano 60% zmniejszenie maksymalnego chwilowego stężenia toluenu. Niestety, wprowadzenie tego dodatku nie wpłynęło na przebieg emisji zanieczyszczeń gazowych. Podobnie jak w próbkach poddanych procesowi cementacji oraz w próbce odniesienia, 90% toluenu zostało uwolnione w ciągu pierwszych 200 s procesu (rys. 3).

Istotne różnice w przebiegu emisji toluenu odnotowano w przypadku cementu z dodatkiem kordu tekstylnego. Dodatek tekstyliów w postaci „miękkiego puchu” z zawieszonymi drobnymi cząstkami gumy obniżył dynamikę emisji gazów procesowych. W próbce zestalanej mieszanką cementu i kordu tekstylnego w proporcji 50%+10% (w odniesieniu do masy gleby) uwolnienie 90% toluenu nastąpiło dopiero po 5 min procesu (tuż po zarobieniu mieszanki wodą). Dodatkowo maksymalne stężenie toluenu zarejestrowane w fazie homogenizacji wahało się w przedziale 528÷610 ppm. W porównaniu z próbką odniesienia wartość stężenia toluenu była mniejsza o ponad 74%. Jednocześnie stwierdzono, że zmiana charakterystyki emisji toluenu w wyniku wprowadzenia kordu tekstylnego do cementu nie wpłynęła na całkowitą ilość uwolnionego rozpuszczalnika. Skuteczność unieruchomienia toluenu w mieszaninie reakcyjnej wynosiła od 27% do 36%. W przypadku próbek gleby zestalanych mieszanką cementu i kordu tekstylnego odnotowano znaczne różnice w całkowitej emisji zanieczyszczeń gazowych w każdym teście. Odchylenia poszczególnych powtórzeń były bezpośrednio związane w właściwościami kordu tekstylnego. Z uwagi na jego niejednorodną strukturę, naważki adsorbentu wprowadzone do poszczególnych próbek mogły charakteryzować się różnym udziałem drobnej gumy odpadowej. Jednakże wydłużenie czasu emisji zanieczyszczeń gazowych było niewątpliwie zaletą tego składnika. Zastosowanie mieszanin zawierających kord tekstylny oraz inne adsorbenty, na przykład węgiel aktywny, może mieć wymierny wpływ na skuteczność procesu.

Kolejnym etapem procesu zestalania gleby, który mógł mieć wpływ na wzrost emisji toluenu był moment zarabiania mieszanki wodą. W przypadku analizowanych dodatków do cementu portlandzkiego nie odnotowano istotnego wzrostu emisji toluenu po dodaniu wody do mieszanki.

Oprócz wysokiego stopnia unieruchomienia zanieczyszczeń gazowych, uzyskane monolity powinny charakteryzować się także dużą trwałością. W szczególności dotyczy to odporności zestalonych próbek na oddziaływanie wilgoci i temperatur o wysokiej amplitudzie. Znaczny wpływ na właściwości otrzymanych monolitów ma rodzaj oraz rozkład porów. W stwardniałym zaczynie cementowym wyróżnia się pustki powietrzne kontrakcyjne, żelowe oraz kapilarne, przy czym największy wpływ na przepuszczalność materiału mają pory kapilarne [21]. Ich objętość jest ściśle związana z ilością wody zarobowej i zmniejsza się w miarę postępu procesu hydratacji [21, 22]. Kształt porów kapilarnych jest bardzo zróżnicowany. W końcowym etapie tworzą one układy połączonych w przestrzenną sieć kapilar i kawern [21].

Wykonane w ramach eksperymentu mieszaniny glębowo-cementowe charakteryzowały się wysokim stosunkiem wody do cementu wynoszącym 0,7. Wprowadzenie mniejszej ilości wody nie pozwalało uzyskać odpowiedniej urabialności mieszanki. Problem ten dotyczył głównie mieszaniny z dodatkiem kordu tekstylnego. Zaobserwowane zjawisko obniżonej płynności mieszanek z jego dodatkiem było zgodne z wynikami badań betonów z dodatkiem odpadów z recyklingu opon [23, 24]. Z kolei zwiększenie ilości wody zarobowej skutkowało odparowaniem jej nadmiaru w czasie dojrzewania. W efekcie próbki zestalonej gleby charakteryzowały się mniejszą szczelnością i wytrzymałością mechaniczną na ściskanie. Przeprowadzona po 28 d dojrzewania analiza właściwości monolitów glębowo-cementowych potwierdziła negatywny wpływ stosowania dużych ilości wody zarobowej. Na rysunku 4 przedstawiono kapilarne wchłanianie wody przez próbki zestalonej gleby w ciągu 1 h przy zanurzeniu podstawy próbki w wodzie na głębokość 1/4 jej wysokości.



Rys. 4. Kapilarne wchłanianie wody przez próbki zestalonej gleby

Fig. 4. Capillary absorption of water by the solidified soil samples

Monolity z dodatkiem kordu tekstylnego charakteryzowały się bardzo wysokim podciąganiem kapilarnym. Długotrwałe zawilgocenie zestalonych próbek cieczami (odciekami) o dużym zasoleniu może prowadzić do uszkodzenia struktury zaczynu cementowego [25, 26]. Dodatkowo na zewnętrznej powierzchni monolitów mogą pojawiać się wysolenia mające higroskopijny charakter. W przypadku próbek zawierających ziemię okrzemkową podciąganie kapilarne było tylko nieznacznie większe w porównaniu z próbką zestaloną wyłącznie cementem. Objętość porów kapilarnych maleje wraz z rozwojem fazy żelowej C-S-H (calcium silicate hydrate). W dojrzałych zaczynach ciągłość kapilar zostaje przerwana przez żel, tworząc układ pustek połączonych porami żelowymi [25, 27]. Przybliżony czas dojrzewania zaczynu cementowego o stosunku wody do cementu równym 0,7, po którym następuje przerwanie ciągłości kapilar wynosi aż 1 rok [21, 27].

Badania nasiąkliwości potwierdziły dużą porowatość uzyskanych monolitów. Oznaczenia wykonano z użyciem dwóch identycznych zestalonych próbek gleby. Wszystkie próbki charakteryzowały się wysoką nasiąkliwością w przedziale 16÷20% (tab. 3). Monolity glebowo-cementowe z dodatkiem ziemi krzemkowej lub kordu tekstylnego cechowały się większą o 3÷4% nasiąkliwością (w odniesieniu do próbki zestalanej wyłącznie cementem). Wynikiem wysokiej nasiąkliwości może być niska odporność mrozowa zestalonych próbek. Zwiększenie objętości wody w porach w trakcie przemiany fazowej powoduje osłabienie wewnętrznej i powierzchniowej struktury zestalonych monolitów [28]. W celu poprawy szczelności zestalonych próbek należałoby zmniejszyć dawkę wody zarobowej oraz zastosować dodatki wypełniające pory.

Tabela 3. Wytrzymałość na ściskanie i nasiąkliwość wodna zestalonych próbek gleby

Table 3. Compressive strength and water absorption of solidified soil samples

Zawartość cementu + zawartość dodatku, odsetek masy próbki gleby	Nasiąkliwość wodna, %	Wytrzymałość na ściskanie, MPa
0%+0% (próbka odniesienia)	–	–
50%+0%	15,9	11,9
50%+10%*	19,1	6,8
50%+10%**	20,1	4,5

*ziemia krzemkowa, **kord tekstylny

Testy wytrzymałości mechanicznej wykonane po upływie 28 d dojrzewania otrzymanych monolitów (tab. 3) potwierdziły negatywny wpływ dużej ilości wody zarobowej oraz rodzaju adsorbentu na ich właściwości mechaniczne. Największą wytrzymałością około 12 MPa charakteryzowały się próbki zestalone wyłącznie cementem portlandzkim. Dodatek ziemi krzemkowej w ilości 10% masy gleby spowodował ponad 40% zmniejszenie wytrzymałości monolitu na ściskanie. W przypadku zastosowania jako dodatku kordu tekstylnego, zmniejszenie wytrzymałości próbek wyniosło aż 60%. Szczelność matrycy glebowo-cementowej miała bezpośrednie przełożenie na większą wytrzymałość zestalonych monolitów. W przypadku mieszanki cementu i kordu tekstylnego istotne znaczenie, oprócz dużego udziału objętościowego wody i włókien, miała obecność gumy.

Utrata właściwości mechanicznych betonów cementowych z dodatkiem gumy została potwierdzona w różnych pracach [24, 29–31]. Według autorów pracy [31], zaczyn zawierający cząstki gumy jest bardziej miękki, co powoduje szybki rozwój spękań wokół ziaren gumy (głównie podczas załadunku). Z uwagi na małą przyczepność zaczynu cementowego do cząstek gumy (brak odpowiedniego wiązania, w porównaniu z mieszaniną zaczynu z kruszywem), w przypadku obciążeń dochodzi do nierównomiernego rozłożenia naprężeń. W efekcie na granicy kruszywo/zaczyn pojawiają się spękania. Zastępując kruszywo odpadową należy spodziewać się obniżenia wytrzymałości próbek na ściskanie. Ponadto z uwagi na mały ciężar właściwy oraz niewielką przyczepność składników zaczynu do strzępów gumy w trakcie zagęszczania może dochodzić do aglomeracji ziaren gumy w górnej części próbki – niejednorodność mieszanki ma bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne produktów.

Wnioski

◆ Proces zestalania chemicznego gleby zanieczyszczonej lotnymi związkami organicznymi powinien być monitorowany w sposób ciągły, z uwagi na uwalnianie znacznych ilości toksycznych składników gazowych w trakcie jej mechanicznego mieszania. Rejestracja ilości lotnych związków organicznych pozwala na ocenę stopnia i dynamiki ich emisji, a zarazem skuteczności czynników wiążących i umożliwia podjęcie działań modyfikujących przebieg procesu w celu zwiększenia jego skuteczności. Z tego względu analiza ilościowo-jakościowa emitowanych gazów procesowych powinna być jednym z elementów oceny skuteczności procesu zestalania materiałów zawierających lotne związki organiczne.

◆ Potwierdzono możliwość zastosowania procesu zestalania chemicznego do unieszkodliwiania gleby zanieczyszczonej toluenem. Wprowadzenie cementu portlandzkiego w ilości 50% masy gleby ograniczyło emisję toluenu o ponad 26%, jednak nie zmieniło charakterystyki emisji par analizowanego rozpuszczalnika.

◆ W wyniku wprowadzenia do cementu dodatku ziemi krzemkowej w ilości 10% masy gleby odnotowano wzrost stopnia unieruchomienia toluenu w mieszaninie. Wprowadzenie tego adsorbentu nie wpłynęło na charakterystykę emisji zanieczyszczeń gazowych. Podobnie jak w próbkach poddanych procesowi zestalania, 90% toluenu zostało uwolnione w ciągu pierwszych 200 s procesu.

◆ Wprowadzenie odpadowego kordu tekstylnego, jako dodatku do cementu, spowodowało największy spadek maksymalnego chwilowego stężenia toluenu, jednocześnie zwiększając jego stężenie w powietrzu procesowym w dalszym etapie homogenizacji (po zarejestrowaniu maksymalnego chwilowego stężenia). Zmiana charakterystyki emisji toluenu połączona z stosowaniem kordu tekstylnego może mieć wymierny wpływ na skuteczność procesu.

◆ Próbki z dodatkiem ziemi krzemkowej lub kordu tekstylnego, z uwagi na urabialność mieszanki, wymagały zastosowania dużych ilości wody zarobowej, co miało bezpośredni wpływ na parametry fizyczne i mechaniczne uzyskanych monolitów. Dodatkowo wzrost udziału materiałów porowatych wpłynął na zwiększenie zdolności absorpcyjnej wody. Próbki gleby zestalane cementem wraz z tymi dodatkami charakteryzowały się wysoką nasiąkliwością (19÷20%) oraz niską wytrzymałością mechaniczną na ściskanie (4÷7 MPa). Ponadto próbki zawierające w składzie kord tekstylny cechowały się wysokim podciąganiem kapilarnym. Pogorszenie właściwości mechanicznych i fizycznych badanych próbek było spowodowane dużym udziałem materiałów porowatych oraz wysokim stosunkiem wody do cementu.

LITERATURA

1. J. LI, J. WANG: Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 135, No. 1–3, pp. 443–448.
2. C. SHI, A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ: Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 137, No. 3, pp. 1656–1663.
3. P. G. MALONE, L. W. JONES, R. J. LARSON: Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste. Environmental Laboratory, U.S. Army Engineer Waterways Experimental Station, EPA-IAG-D4-0569, 1980.

4. A. KRÓL: Uwalnianie metali ciężkich z kompozytów mineralnych z uwzględnieniem oddziaływania środowiska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej, Opole 2012.
5. J.A. STEGEMANN: Interactions between wastes and binders. In: R. D. SPENCE, C. SHI [Eds.]: Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes. CRC Press, Boca Raton 2005, pp. 151–176.
6. N. NESTLE, C. ZIMMERMANN, M. DAKKOURI, R. NIESSNER: Action and distribution of organic solvent contaminations in hydrating cement: Time-resolved insights into solidification of organic waste. *Environmental Science and Technology* 2001, Vol. 35, pp. 4953–4956.
7. K. BANASZKIEWICZ, T. MARCINKOWSKI: Cementation as a method of remediation of soil contaminated with xylene. *Environment Protection Engineering* 2014, Vol. 40, No. 1, pp. 57–66.
8. A. SZCZUREK, M. BADURA, K. BANASZKIEWICZ, M. MACIEJEWSKA, T. MARCINKOWSKI: Monitoring volatile organic compound emission based on semiconductor gas sensors. *Environmental Engineering Science* 2014, Vol. 31, No. 10, pp. 533–540.
9. S. PARIA, P.K. YUET: Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: A literature review. *Environmental Reviews* 2006, Vol. 14, pp. 217–255.
10. P.A. O'DAY, D. VLASSOPOULOS: Mineral-based amendments for remediation. *Elements (Que)* 2010, Vol. 6, No. 6, pp. 375–381.
11. PN-EN ISO 14688-2:2006: Badania geotechniczne. Oznaczanie i klasyfikowanie gruntów. Część 2: Zasady klasyfikowania.
12. PN-B-02480:1986: Grunty budowlane. Określenia, symbole, podział i opis gruntów.
13. PN-EN 197-1:2012: Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
14. D. V. PETROWIĆ, Č. B. MITROVIĆ, N. R. TRIŠOVIĆ, Z. Z. GOLUBOVIĆ: On the particles size distributions of diatomaceous earth and perlite granulations. *Journal of Mechanical Engineering* 2011, Vol. 57, No. 11, pp. 843–850.
15. L. E. ANTONIDES: Diatomite. *USGS Minerals Yearbook* 1997, pp. 24.1–24.4 (<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diatomite/250497.pdf>).
16. A. R. DIVADASTA, J. TOGAWA, K. NAGANO, M. NAKAMURA, S. NAKABAYASHI, T. HOKOISHI: Evaluation of indoor odor adsorption by using wakkanai siliceous shale. *Journal of the Society of Heating, Air-Conditioning Sanitary Engineers of Japan* 2008, Vol. 20, No. 2, pp. 1321–1324.
17. T. ADACHI: Study on VOC adsorption improvement of Wakkanai siliceous shale. Master Thesis. Hokkaido University, Sapporo 2006.
18. J. R. CONNER: Recent findings on immobilization of organics as measured by total constituent analysis. *Waste Management* 1995, Vol. 15, No. 5/6, pp. 359–369.
19. J. R. CONNER, F. G. SMITH: Composition and method for immobilizing organic compounds in hazardous waste and soils. United States Patent No. 5536898, 1996.
20. Silicate Technology Corporation's Solidification/Stabilization Technology for Organic and Inorganic Contaminants in Soils. Applications Analysis Report. EPA/540/AR-92/010, Cincinnati, 1992.
21. Z. JAMROŻY: Beton i jego technologie. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
22. A. M. NEVILLE: Właściwości betonu. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
23. N. FLORES-MEDINA, D. FLORES-MEDINA, F. HERNÁNDEZ-OLIVARES: Influence of fibres partially coated with rubber from tire recycling as aggregate on the acoustical properties of rubberized concrete. *Construction and Building Materials* 2016, Vol. 129, pp. 25–36.
24. N. HOLMES, A. BROWNE, C. MONTAGUE: Acoustic properties of concrete panels with crumb rubber as a fine aggregate replacement. *Construction and Building Materials* 2014, Vol. 73, pp. 195–204.
25. M. JAŚNIOK, A. ZYBURA: Zabezpieczenie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu. O przeciwno-rozrywnym działaniu otuliny betonowej na zbrojenie (cz. I). *Przegląd Budowlany* 2007, t. 78, nr 1, ss. 20–25.
26. A. MARCINIĄK, M. KONIORCZYK: Wpływ cyklicznego zamarzania wody na mikrostrukturę zapraw cementowych. *Materiały Budowlane* 2014, nr 11, ss. 22–24.
27. J. JASICZAK, P. MIKOŁAJCZAK: Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych. Politechnika Poznańska, Poznań 2003.
28. J. BABIŃSKA: Badania porowatości w ocenie mrozoodporności betonów napowietrzanych. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* 2011, t. 40, nr 4, ss. 3–16.
29. E. OLDAKOWSKA: Ocena wybranych właściwości betonów zwykłych z rozdrobnioną gumą ze zużytych opon samochodowych. *Inżynieria Ekologiczna* 2015, z. 43, ss. 49–54.
30. B. S. THOMAS, R. C. GUPTA: Properties of high strength concrete containing scrap tire rubber. *Journal of Cleaner Production* 2016, Vol. 113, pp. 86–92.
31. E. GANJIAN, M. KHORAMI, A. A. MAGHSOUDI: Scrap-tire-rubber replacement for aggregate and filler in concrete. *Construction and Building Materials* 2009, Vol. 23, No. 5, pp. 1828–1836.

Banasziewicz, K. P., Pasiecznik, I. M. Assessment of Applicability of Chemical Solidification Process to Treat Soils Contaminated with Toluene. *Ochrona Środowiska* 2017, Vol. 39, No. 3, pp. 41–46.

Abstract: Chemical solidification is an established technology used in treatment of inorganic wastes contaminated mainly with trace metals (Cd, Cu, Zn, Ni, Pb). During this process, metal ions are chemically bound to hydration products of cement. In case of organic compounds, particularly volatile organic compounds (VOCs), the solidification technology has some limitations. Volatilization of VOCs during mechanical mixing of individual components of the binding mixture is a major problem. With this in mind, applicability of the technology for treatment of sandy soil contaminated with toluene was assessed in laboratory tests. Three binding (solidifying) Portland cement-based (CEM I 42.5 R) formulations, additionally supplemented with diatomaceous earth and textile fibers of high waste-rubber

content were tested for soil solidification. These additional components acted as adsorbents to reduce the toluene evaporation. In the course of treatment, emission of all the gaseous contaminants was monitored. Influence of the binding (solidifying) mixture composition on toluene emission was evaluated based on the momentary toluene concentrations monitored above the surface of the reactive mixture using flame-ionization detector. The research results confirmed beneficial effect of hermeticization of the contaminated soil using Portland cement. Introduction of cement equivalent to 50% of the soil weight resulted in the reduction of total toluene emission by over 26%. The cement-based mixtures containing diatomaceous earth or textile fibers gave higher results (27–45%).

Keywords: Volatile organic compounds (VOCs), toluene, cement, diatomaceous earth, textile fibers, rubber granulate, solidification, adsorption, immobilization, compressive strength, capillary water absorption.