

## SPOSOBY ZAGOSPODAROWANIA POPIOŁÓW I ŻUŻLI ZE SPALARNI ODPADÓW

Janusz Miłucha<sup>1</sup>, Michał Łach<sup>1</sup>, Dariusz Mierzwiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków, e-mail: mlach@pk.edu.pl

### STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano współczesne metody zagospodarowania, zestalania i immobilizacji popiołów i żużli ze spalarni odpadów. Przedstawiono innowacyjne technologie rozwiązujące problem tego rodzaju materiałów. Skupiono się na najbardziej obiecujących technologiach zestalania między innymi na procesach geopolimeryzacji. Przedstawiono przykładowe wyniki badań zestalonych popiołów i żużli w matrycach geopolimerowych. Przeprowadzone badania wykazały, że wymywalność metali ciężkich z matryc geopolimerowych zawierających popioły ze spalania odpadów komunalnych kwalifikuje je do składowania na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne. Badania te wykazały praktycznie 100% skuteczność immobilizacji takich pierwiastków jak bar (Ba), kadm (Cd), cynk (Zn), rtęć (Hg), nikiel (Ni), ołów (Pb). W przypadku chromu III (Cr<sup>+3</sup>) stwierdzono 97% poziom skuteczności immobilizacji. W celu unieruchomienia chromu VI (Cr<sup>+6</sup>) wprowadzano dodatki związków siarki. Badania potwierdziły niską skuteczność immobilizacji arsenu (As), seleniu (Se) i molibdenu (Mo).

**Słowa kluczowe:** odpady wtórne, spalarnie, immobilizacja, geopolimery

### UTYLIZATION METHODS OF SLAGS AND ASH FROM WASTE INCINERATION PLANTS

#### ABSTRACT

The paper presents modern management methods, solidification and immobilization of ash and slag from waste incineration plants. The innovative technologies for solving this kind of problem were described. Results focused on the most promising technologies of solidification, among others geopolymerization processes. The paper presents examples of the results of solidified ash and slag in the geopolymer matrix. The studies showed that the leachable of heavy metals from the geopolymer matrix containing ashes from the incineration of municipal waste qualifies them for storage in landfills for non-hazardous and inert. Moreover, these studies demonstrated practically 100% effectiveness for immobilization of the elements: bar (Ba), cadmium (Cd), zinc (Zn), mercury (Hg), nickel (Ni), lead (Pb). In the case of chromium III (Cr<sup>+3</sup>) 97% level of effectiveness of the immobilization was achieved. In order to immobilize chromium VI (Cr<sup>+6</sup>) introduced additions of sulfur compounds. The study confirmed the low efficiency of the immobilization of: arsenic (As), selenium (Se) and molybdenum (Mo).

**Keywords:** post-process waste, incineration, immobilization, geopolymers

### WSTĘP

Analizy literaturowe wskazują, że metoda immobilizacji (zestalania) odpadów niebezpiecznych, w przypadku wielu regionów, powinna być stosowana jako podstawowy sposób zagospodarowania tych odpadów [Pyssa 2008] ze względu na stosunkowo niskie koszty, możliwość przetwarzania dużej gamy odpadów, które mogą być unieszkodliwiane tą metodą (zróżnicowany skład chemiczny) oraz fakt, że zestalane odpady nie

stanowią zagrożenia dla środowiska i zdrowia ludzi, a dodatkowo mogą być wykorzystane przemysłowo [Pyssa 2008]. Procesowi immobilizacji poddaje się najczęściej odpady niebezpieczne, takie jak [Fengler 2012]:

- pyły i szlamy przemysłowe;
- żużle i popioły z procesów termicznych (w tym z hutnictwa żelaza i stali, hutnictwa metali nieżelaznych, ze spalarni odpadów itp.);
- pyły i szlamy z procesów oczyszczania gazów;
- odpady z procesów galwanicznych;

- specyficzne odpady z przemysłu chemicznego.

Celem procesu immobilizacji odpadów jest przede wszystkim chemiczne przekształcenie odpadu niebezpiecznego w odpad obojętny lub inny niż niebezpieczny, tak by nie wymywały się z niego substancje szkodliwe występujące w postaci związków rozpuszczalnych np. siarczany, chlorki, metale ciężkie, zaś zostały one przekształcone w związki nierozpuszczalne tj. siarczki, wodorotlenki czy związki kompleksowe [Mikuła 2013]. Celem jest również, w miarę możliwości, zmiana niektórych parametrów fizycznych odpadu, tak aby zwiększyć wytrzymałość mechaniczną otrzymywanego materiału, zmniejszyć jego nasiąkliwość i zwiększyć mrozoodporność – zapewnić warunki umożliwiające wykorzystanie gospodarcze uzyskanego w procesie materiału [Mikuła 2013]. Wśród procesów immobilizacji wyróżniamy [Stoch 2014]:

- cementowanie [Stoch, Stoch 2007];
- geopolimeryzacje;
- bituminizację;
- witrifikację [Ojovan, Lee 2011];
- inne technologie tj. Synrock czy Geodur – oparte na dedykowanych dla danego rodzaju odpadów mieszankach [Mikuła 2013; Fenler 2012].

Proces cementowania jest jedną z pierwszych metod wykorzystywanych do immobilizacji odpadów niebezpiecznych w tym radioaktywnych [Diaz-Loya i in. 2012]. Obecnie jest on stosowany w ograniczonym zakresie, ze względu na podstawową wadę, jaką jest możliwość zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy składnikami odpadów a cementem. Reakcje te prowadzą do korozji matrycy i znacznego wzrostu wymywalności niektórych składników odpadów tj. rozpuszczalne borki, ołów, cynk, i związki organiczne [Diaz-Loya i in. 2012; Komnitsas i in. 2013; Zhang i in. 2008; Provis 2009]. Immobilizacja w procesie cementacji następuje głównie poprzez hydrauliczne wiązanie związków rozpuszczalnych, jednak jest ono, w zależności od ilości i jakości użytego cementu oraz warunków atmosferycznych, najczęściej nietrwałe. Dzieje się tak ponieważ zjawisku wiązania najczęściej nie towarzyszą określone reakcje chemiczne niezbędne do przekształcenia związków rozpuszczalnych w nierozpuszczalne [Diaz-Loya i in. 2012; van Jaarsveld, van Deventer 1996; Provis i in. 2009].

Bituminizacja stosowana jest do immobilizacji substancji toksycznych, w tym odpadów radioaktywnych. Odpady są rozpraszane w stopionej

masie bitumicznej i fizycznie zamykane w masie podczas procesu zastygania. Podstawowymi wadami procesu jest powstawanie odpadów w postaci szlamów z odparowanej w procesie wody oraz palność produktu finalnego [Diaz-Loya i in. 2012].

Technologia witrifikacji polega na topieniu odpadów z dodatkami zapewniającymi powstanie szkła z wbudowanymi składnikami odpadów w makro- i mikrostrukturę [Diaz-Loya i in. 2012]. Powstały produkt pozwala znacząco zredukować objętość odpadu oraz zapewnia wysoką wytrzymałość mechaniczną, niewielką chemiczną reaktywność i brak toksyczności. Jednak jego skład chemiczny jest silnie uzależniony od rodzaju odpadów poddawanych procesowi witrifikacji, co może determinować właściwości produktu finalnego. Podstawową wadą tego procesu jest jego wysoka energochłonność oraz stosunkowo wysokie koszty instalacji [Fengler 2012].

Pozostałe technologie obecnie nie są szeroko rozpowszechnione. Przykładami takich technologii może być: Synrock lub Geodur. Technologia Synrock oparta jest głównie na tytanianie  $TiO_2$ , używana jest ona głównie do utylizacji odpadów promieniotwórczych. Minerale, dobrane są w zależności od rodzaju odpadów promieniotwórczych, miesza się razem w specjalnych pojemnikach i następnie wypraża, dzięki czemu minerały wbudowują w swoją strukturę krystaliczną izotopy promieniotwórcze, co pozwala na ich utylizację [Diaz-Loya i in. 2012].

Z kolei technologia Geodur jest kombinacją stechiometrycznie obliczonego przekształcenia chemicznego (inertyzacji) i przetwarzania fizycznego odpadów połączonego z poprawą właściwości fizycznych produktu finalnego [Fengler 2012; van Jaarsveld i in. 1997]. Technologia Geodur posiada patent europejski nr EP 1 200 158 B1 oraz patent polski nr 192267. Technologia oparta jest na produktach Geodur – produkty te są bazowym komponentem receptur mieszanek służących do immobilizacji odpadów. Produkty te używane są w zależności od koncentracji substancji szkodliwych w odpadzie. Roztwory o różnych koncentracjach uzyskuje się z koncentratu składającego się ze stearynianów, etanolamin, środków dyspergujących, związków wapniowo-aminowych, wodorotlenku amonu, środka roztwarzającego i dodatków. W czasie immobilizacji odpadów z zastosowaniem tej technologii następują zarówno zjawiska fizyczne (zamykanie cząstek odpadu niebezpiecznego w materiale), jak i dochodzi do chemicznego przekształcania materiału. Komponenty środka wiążącego

Geodur tworzą z substancjami szkodliwymi zawartymi w odpadach struktury krystaliczne oraz bezpośrednie połączenia molekularne. Niektóre zanieczyszczenia, głównie metale ciężkie dzięki obecności cementu są wiązane w wodorotlenki. Inne organiczne i nieorganiczne zanieczyszczenia tworzą z komponentami środka wiążącego Geoduru stabilne połączenia kompleksowe i molekularne. Produkt finalny cechuje się poprawną wytrzymałością na ściskanie oraz małą wodoprzepuszczalnością [Fengler 2012]. Podstawową wadą tej technologii są wysokie koszty związane z przetwarzaniem odpadów.

Jak wskazują dane literaturowe, dla obecnie stosowanych metod stabilizacji, nie ma możliwości przeprowadzenia skutecznego procesu stabilizacji popiołów lotnych ze spalania odpadów komunalnych bez odpowiedniej obróbki wstępnej – np. prania [Feroni i in. 2013]. Powszechnie wiadomo, że stabilizacja tego typu odpadów (bez odpowiedniej obróbki wstępnej) w matrycach cementowych nie daje możliwości obniżenia wymywalności chlorków i siarczanów do wymaganych prawem wartości dopuszczalnych. Ponadto chlorki i siarczany mają negatywny wpływ na trwałość matryc cementowych. Alternatywą może być matryca na bazie aktywowanych alkaalicznie glinokrzemianów – geopolimerów.

## ODPADY WTÓRNE ZE SPALANIA ODPADÓW KOMUNALNYCH

W wyniku spalania odpadów komunalnych powstaje ok. 0,25 Mg żużli na 1 tonę spalonych odpadów oraz ok. 0,075 Mg na 1 tonę spalonych odpadów popiołów lotnych, pyłów z odpylania, placków filtracyjnych i gipsu z procesów oczyszczania spalin.

Powstający w wyniku spalania odpadów komunalnych żużel surowy zawiera:

- do 3% składników palnych,
- 7 – 10% żelaza i metali nieżelaznych
- 5 – 7% frakcji gruboziarnistej
- 80 – 83% frakcji drobnoziarnistej.

Żużel powstający w spalarni odpadów komunalnych może być wykorzystywany gospodarczo. Po odpowiedniej obróbce tych odpadów charakterystyka wyciągu wodnego kwalifikuje te odpady do odpadów obojętnych. W wielu krajach Europy żużel ze spalarni odpadów komunalnych jest wykorzystywany jako kruszywo

budowlane przy budowie dróg. Z bilansu wynika, że ok. 50% przetwarzanych żużli i popiołów może być bezpiecznie zawrócone do recyklingu materiałowego i mogą być one wykorzystywane w budownictwie drogowym i do produkcji elementów budowlanych.

Obróbka żużli i popiołów może być prowadzona następującymi metodami (lub kombinacją tych metod):

- sucha obróbka żużli i popiołów z lub bez sezonowania,
- mokra obróbka żużli i popiołów z lub bez sezonowania,
- obróbka termiczna.

Zarówno w metodzie suchej jak i mokrej prowadzi się rozdzielanie żużli i popiołów na frakcje, a następnie naturalną lub przyspieszoną karbonizację kruszywa.

Z analizy instalacji pracujących w oparciu zarówno o metodę suchą jak i mokrą wynika, że możliwe jest do odzyskania i skierowania do recyklingu (w procentach wagowych przetwarzanych żużli i popiołów):

- metali żelaznych – 8,5%
- metali nieżelaznych – 1,0%
- granulatu frakcji 6–50 mm – 27%
- granulatu frakcji 2–6 mm – 14%

Granulaty frakcji 6–50 mm i 2–6 mm, stanowiące ponad 40% przetwarzanych żużli i popiołów, po odpowiednim okresie sezonowania, stosowane mogą być jako wypełniacze w budownictwie. Problematyczną frakcją jest piasek 0,1–2 mm stanowiący ok. 30%, który najczęściej trafia na składowiska, podobnie jak pozostałości stanowiące blisko 20% przetwarzanych żużli i popiołów.

Z bilansu wynika, że ok. 50% przetwarzanych żużli i popiołów może być bezpiecznie zawrócone do recyklingu materiałowego i mogą być one wykorzystywane w budownictwie drogowym i do produkcji elementów budowlanych.

W przypadku popiołów lotnych, pyłów z odpylania, placków filtracyjnych i gipsu podstawowym sposobem ich unieszkodliwiania jest niestety ich składowanie.

Składowanie może być realizowane jako:

- składowanie podziemne lub wypełnianie wyeksploatowanych wyrobisk podziemnych,
- składowanie na powierzchni ziemi jako odpad niebezpieczny,
- składowanie na powierzchni ziemi jako odpad inny niż niebezpieczny,

Inne procesy zagospodarowania popiołów lotnych i produktów oczyszczania spalin muszą być poprzedzone procesami ich przetworzenia, które można podzielić na:

- procesy separacji (wmywanie, procesy elektrochemiczne),
- zestalanie/stabilizacja,
- procesy termiczne (spiekanie, witrafikacja).

Odpady te po ich przetworzeniu w wymienionych powyżej procesach mogą być, pod pewnymi warunkami, wykorzystywane:

- w produkcji materiałów konstrukcyjnych: komponenty cementów, dodatki do betonów, mas bitumicznych, płytek ceramicznych,
- w geotechnice: podbudowa nawierzchni drogowych, stabilizacja gruntów.

## GEOPOLIMERYZACJA

W procesie geopolimeryzacji wiązanie zachodzi w mocno alkalicznych roztworach wodnych, w których reaktywne glinokrzemiany ulegają roztworzeniu, a następnie w procesie polikondensacji powstające tetraedry  $[\text{SiO}_4]^-4$ ,  $[\text{AlO}_4]^-5$  – łączą się ze sobą narożami. Tworzą one amorficzne lub subkrystaliczne przestrzenne struktury glinokrzemianowe. Dodatkowo obecność w komorach jednowartościowych kationów  $\text{Na}^+$  lub  $\text{K}^+$  równoważy ujemny ładunek struktury szkieletowej. Przy czym proces polikondensacji przebiegać może zarówno w podwyższonej temperaturze (z reguły do  $100^\circ\text{C}$ ) [Diaz-Loya i in. 2012], jak i w warunkach naturalnych [Mikuła, Kuciel 2013; Mikuła 2013]. W procesie geopolimeryzacji odpady niebezpieczne są unieszkodliwiane zarówno przez fizyczny proces zamykania pierwiastków w materiale, jak i poprzez „wbudowywanie” ich w powstającą sieć dzięki reakcjom chemicznym [van Jaarsveld i in. 1997; van Jaarsveld, van Deventer 1996].

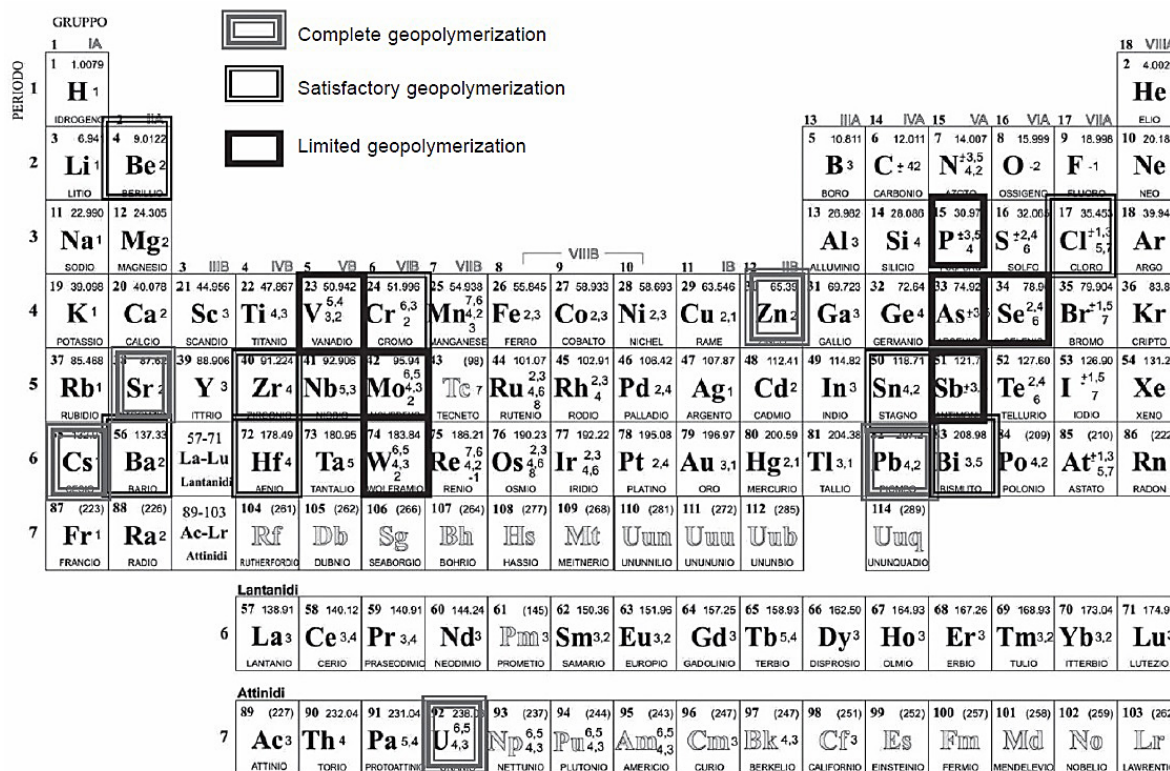
## IMMOBILIZACJA ODPADÓW NIEBEZPIECZNYCH W MATRYCACH GEOPOLIMEROWYCH

Mechanizm unieruchomienia metali ciężkich podczas procesu geopolimeryzacji jest spowodowany nie tylko przez fizyczne zamykanie pierwiastków w strukturze, ale również poprzez adsorpcję jonów metalu w samą strukturę geopo-

limeru i wiązanie jonów metalu w tej strukturze [van Jaarsveld i in. 1997; Diaz-Loya i in. 2012; van Jaarsveld, van Deventer 1996]. Mechanizm włączania metali w sieć strukturalną materiału geopolimerowego nie jest jeszcze dokładnie poznany [Pyssa 2008 (B); van Jaarsveld i in. 1997]. Udział każdego z powyższych mechanizmów w procesie immobilizacji zależy od zastosowanej kompozycji użytej przy produkcji geopolimeru np. składu materiału podstawowego służącego do wytwarzania geopolimeru [Komnitsas i in. 2013] oraz od rodzaju i formy immobilizowanej substancji [Zhang i in. 2008].

Pierwiastki, nad którymi były prowadzone badania możliwości związania w procesie geopolimeryzacji i w przypadku których została potwierdzona skuteczność tego procesu to przede wszystkim [Provis 2009; Provis i in. 2009; Blackford i in. 2007; van Jaarsveld i in. 2009; Zosin i in. 1998; van Jaarsveld i in. 2000; Izquierdo i in. 2009]: lit, bor [Palomo i in. 2003], węgiel, fluor, cyna [Ogundiran 2013], magnez, fosfor, siarka, chlor, wanad, chrom [Diaz-Loya i in. 2012; Palomo, Palacis 2003; Zhang i in. 2008; Deja 2002], mangan, żelazo, kobalt, miedź, cynk [Diaz-Loya i in. 2012], gal, german, cyrkon, rubid, stront [Zhang i in. 2008; Deja 2002], ruten, srebro, kadm [Komnitsas i in. 2013; Deja 2002], tal, ołów [Komnitsas i in. 2013; Palomo, Palacis 2003; Deja 2002], cez [Perera i in. 2006], bar [Diaz-Loya i in. 2012], rad, europ, uran [Komnitsas i in. 2013], rtęć [Diaz-Loya i in. 2012], beryl, bizmut, niob, itr, tor i ren [Komnitsas i in. 2013]. Dodatkowo stwierdzono, że w przypadku niektórych pierwiastków skuteczność geopolimeryzacji jest częściowa, ze względu na ograniczoną możliwość ich wbudowywania w matrycę geopolimeru, są to: fosfor, antymon, arsen [Komnitsas i in. 2013; Fernandez-Jimenez i in. 2005], selen, molibden, wolfram, wanad.

Istnieje wiele parametrów, które mogą wpływać na unieruchamianie metali ciężkich w matrycach geopolimerowych. Jednym z takich parametrów jest pH ośrodka (rys. 2). Ze względu na wysoki odczyn pH matrycy geopolimerowej arsen nie jest skutecznie włączany w strukturę geopolimerową. Badania wykazały, że zastosowanie w geopolimerach układów mieszanych materiałów podstawowych tj. żużla wielkopieczowego bogatego w wapń i popiołu lotnego ze spalania węgla kamiennego, jest rozwiązaniem ograniczającym w znaczny sposób wymywalność arsenu.



Rys. 1. Skuteczność immobilizacji metali ciężkich w matrycach geopolimerowych [Pacheco-Torgal i in. 2015]  
 Fig. 1. The effectiveness of the immobilization of heavy metals in geopolymers [Pacheco-Torgal i in. 2015]

Z kolei jony S<sup>2-</sup> odgrywają znaczącą rolę w procesie immobilizacji Cr(VI) w matrycach na bazie alkalicznie aktywowanych popiołów lotnych (geopolimerach) poprzez redukcję chromu z VI do III wartościowego oraz umożliwienie wytrącania się w nierozpuszczalnych formach. Chrom Cr(VI) w geopolimerach nie zawierających siarczków jest bardzo mobilny i łatwo się wypłukuje. Zastosowanie siarki zapewniło znaczny wzrost odporności na wymywanie Cr(VI) w spoiwach geopolimerowych. Produkty otrzymane w wyniku immobilizacji chromu w procesie geopolimeryzacji posiadają wysokie właściwości mechaniczne [Sun i in. 2014].

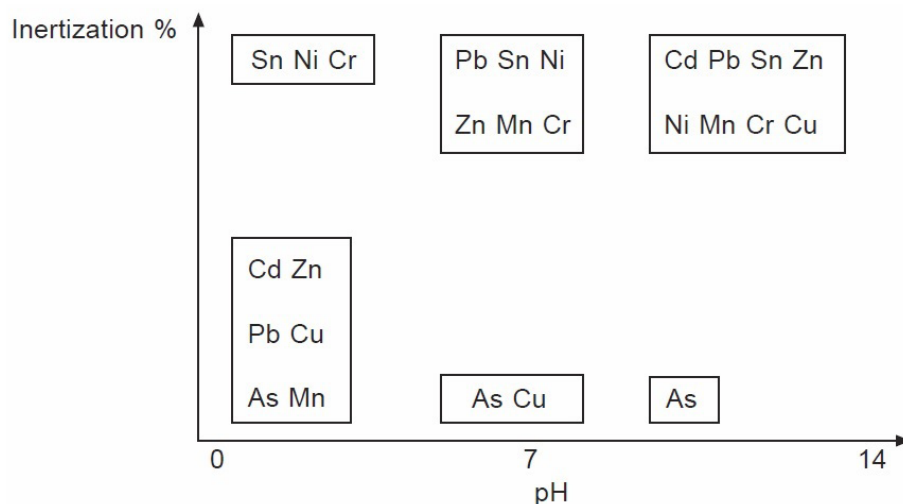
Możliwość zastosowania procesu geopolimeryzacji do utylizacji wielu pierwiastków toksycznych sprawia, że proces ten może być wykorzystywany przy utylizacji pyłów po procesie spalania odpadów komunalnych, które zawierają m.in. różnorodne metale ciężkie [Mikuła, Kuciel 2013; Mikuła 2013; Diaz-Loya i in. 2012]. Przy czym, przy odpowiednio dobranych kompozycjach matrycy geopolimerowej, nie tylko skutecznie wiąże ona pierwiastki niebezpieczne, ale równocześnie uzyskany materiał jest odporny na działanie środowiska oraz posiada wysokie właściwości mechaniczne, co

umożliwia zastosowanie go np. w budownictwie [Ogundiran 2013; Ahmari, Zhang 2013; Mikuła, Łach 2012]. W przypadku matrycy geopolimerowej zawartość chloru ma niewielki wpływ na przebieg procesu polikondensacji i praktycznie nie ma wpływu na trwałość matrycy geopolimerowej, co w sposób zasadniczy odróżnia ten typ matrycy od matrycy cementowych.

Ze względu na trwałość tworzonych wiązań, która jest dużo wyższa niż w przypadku np. stabilizacji odpadów w cemencie portlandzkim proponuje się zastosowanie procesu geopolimeryzacji również do innych odpadów niebezpiecznych, takich jak azbest czy odpady radioaktywne. Przy czym problem utylizacji azbestu jest jednym z istotnych w skali kraju.

W ramach projektu „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych” immobilizacji w procesie geopolimeryzacji poddano odpady pochodzące ze spalarni odpadów komunalnych, spalarni odpadów niebezpiecznych i spalarni osadów ściekowych. Badaniom poddano następujące rodzaje odpadów:

19 01 07\* – Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych,



**Rys. 2.** Wpływ pH na inertyzację metali ciężkich [Pacheco-Torgal i in. 2015]  
**Fig. 2.** Effect of pH on inertization of heavy metals [Pacheco-Torgal i in. 2015]

19 01 13\* – Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne,

19 01 12 – Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11.

Przykładowe wyniki badań wymywalności dla wyżej wymienionych odpadów przedstawiono w tabeli 1.

Żużel i popiół ze spalarni rusztowej odpadów komunalnych może zawierać ok. 9% metalicznego Al. Podczas obróbki żużli i popiołów frakcja 0–8 mm nie jest poddawana separacji magnetycznej. Separacji magnetycznej poddawana jest frakcja 8–40 mm. Jeżeli cząstki aluminium będą zbyt małe lub pokryte innymi niemetalicznymi składnikami żużla i popiołu wtedy z uwagi na zbyt duży ciężar lub zbyt małe rozmiary nie zostaną wyseparowane. Uważa się, że ok. 30 do 50% aluminium które przechodzi przez palenisko nie da się odzyskać z żużla i popiołu dennego. 50% aluminium zawartego we frakcji 8–20 mm nie jest odzyskiwane. Około 50% pozostałego w żużlu i popiele aluminium występuje w postaci metalicznej. Nadmiar aluminium w żużlach i popiołach ze spalania odpadów komunalnych wykorzystywanych jako wypełniacze do betonów może mieć negatywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe tych betonów.

Odpady przed procesem geopolimeryzacji zostały odgazowane i następnie przepłukane wodą. Odgazowanie prowadzono w roztworze NaOH, zastosowano roztwory o stężeniu molowym 4, 6, 10 i 14M. Każdy z odpadów umieszczany był w szklanym reaktorze, do którego następnie dodawany był roztwór NaOH w stosunku 1g odpadów

– 2 ml roztworu. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono wykresy ilustrujące przebieg procesu wydzielania się gazu w roztworach o różnym stężeniu w funkcji czasu. Z 1 kg żużla i popiołu dennego można wytworzyć ok. 75 l gazu, a z 1 kg popiołu lotnego można wytworzyć ok. 18,5 l gazu.

Materiałem podstawowym dla wykonania masy geopolimerowej był metakaolin. Udział odpadów w matrycy geopolimerowej stanowił od 50 do 80% sumy masy metakaolinu i odpadów.

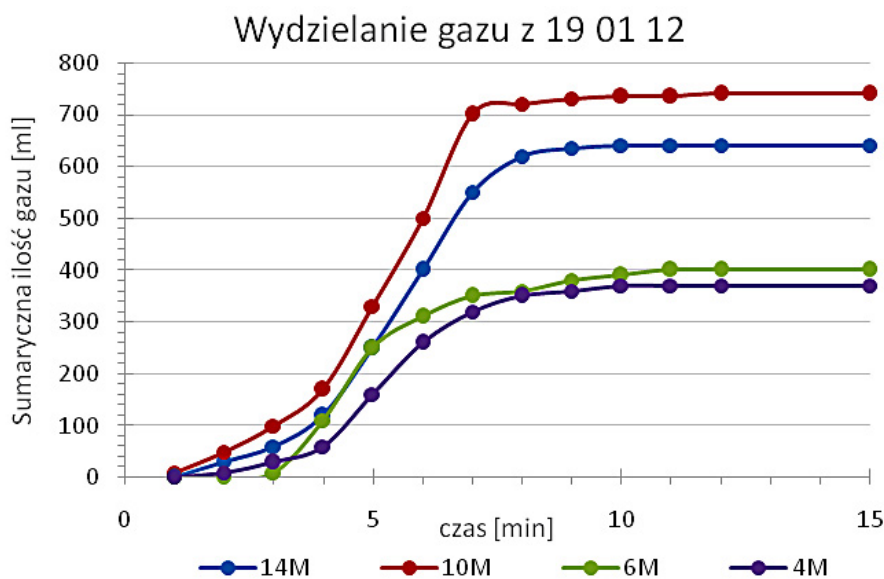
Przeprowadzono badania wymywalności. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań wymywalności próbek geopolimerowych zawierających 70% wagowo odpadów i 30% metakaolinu.

Badania te wykazały praktycznie 100% skuteczność immobilizacji takich pierwiastków jak bar (Ba), kadm (Cd), cynk (Zn), rtęć (Hg), nikiel (Ni), ołów (Pb). W przypadku chromu III ( $Cr^{+3}$ ) stwierdzono 97% poziom skuteczności immobilizacji. W celu unieruchomienia chromu VI ( $Cr^{+6}$ ) wprowadzano dodatki związków siarki. Badania potwierdziły niską skuteczność immobilizacji arsenu (As), selenu (Se) i molibdenu (Mo). Obecnie w celu skutecznego wiązania As, Se i Mo prowadzone są badania z matrycami geopolimerowymi zawierającymi dodatek glinokrzemianu bogatego w wapń.

Dotychczas prowadzone badania wykazują, że wymywalność metali ciężkich z matryc geopolimerowych zawierających popioły ze spalania odpadów komunalnych kwalifikuje je do składowania tak stabilizowanych odpadów na składowiskach innych niż niebezpieczne i obojętne.

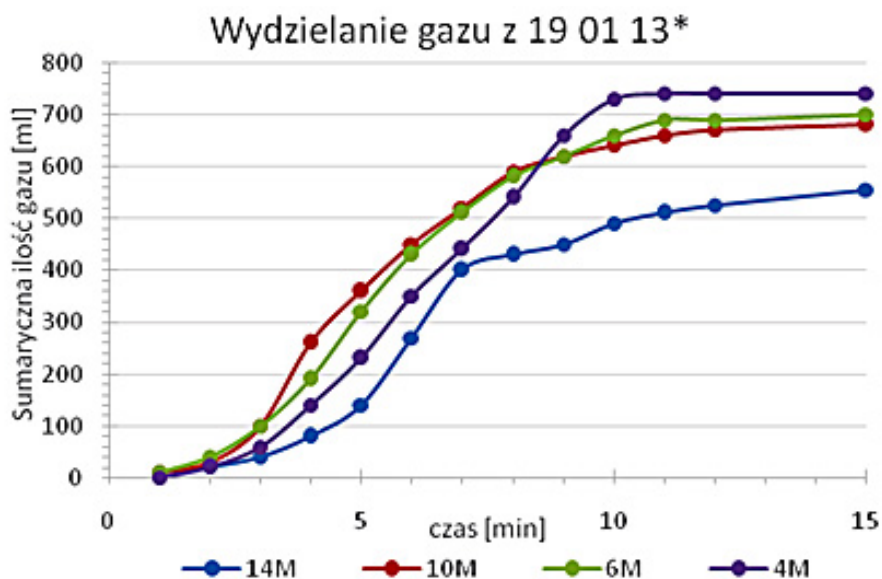
**Tabela 1.** Wyniki badań wymywalności dla odpadów wtórnych ze spalania odpadów komunalnych  
**Table 1.** Test results for leaching of secondary waste from municipal waste incineration

Oznaczenie próbki	Dopuszczalne graniczne wartości wymywania (mg/kg)			Wartości wymywania (mg/kg)		
	na składowisku odpadów obojętnych	na składowisku odpadów innych	na składowisku odpadów niebezpiecznych	w stanie dostawy 19 01 07*	w stanie dostawy 19 01 12	w stanie dostawy 19 01 13*
Arsen (As)	0.5	2	25	<0.5	<0.5	<0.5
Bar (Ba)	20	100	300	54.4	1.55	2.31
Kadm (Cd)	0.04	1	5	<1	<1	<1
Chromcałkowity (Cr)	0.5	10	70	<1	<1	42.6
Miedź (Cu)	2	50	100	<1	3.96	<1
Rtęć (Hg)	0.01	0.2	2	0.0048	0.001	0.001
Molibden (Mo)	0.5	10	30	<0.5	<0.5	2.84
Nikiel (Ni)	0.4	10	40	<1	<1	<1
Ołów (Pb)	0.5	10	50	191	<1	13.7
Antymon (Sb)	0.06	0.7	5	<0.5	<0.5	<0.5
Selen (Se)	0.1	0.5	7	<0.5	<0.5	<0.5
Cynk (Zn)	4	50	200	31.5	<1	12.9
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	800	15 000	25 000	171 930	1 560	43 190
Fluorki (F <sup>-</sup> )	10	150	500	73.3	36.2	83.7
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1 000	20 000	50 000	16 500	1 129	23 910
Rozpuszczony węgiel organiczny (DOC)	500	800	1 000	2 300	697	<300
Stale związki rozpuszczone (TDS)**	4 000	60 000	100 000	373 980	11 430	135 530
Chrom <sup>6+</sup>				0,5	0,5	42,05
pH				11,9	9,8	12,3
Suma dioksyn [ng/g]				0.017	0.0015	0.00089



**Rys. 3.** Przebieg procesu wydzielania się gazu w roztworach o różnym stężeniu w funkcji czasu dla odpadu 19 01 12

**Fig. 3.** The gas evolution in solutions with varying concentrations as a function of time – for waste 19 01 12



Rys.4. Przebieg procesu wydzielania się gazu w roztworach o różnym stężeniu w funkcji czasu- dla odpadu 19 01 13\*

Fig. 4. The gas evolution in solutions with varying concentrations as a function of time – for waste 19 01 13\*

Tabela 2. Wyniki badań wymywalności próbek geopolimerowych zawierających 70% wagowo odpadów i 30% metakaolinu

Table 2. The results of the leaching test geopolymer samples containing 70 wt% waste and 30 wt.% metakaolin

Oznaczenie próbki	Wartości wymywania (mg/kg)			
	70% odpadu 190 07* odgazowany- płukany + 30% metakaolin	70% PK13 odgazowany- płukany + 30% metakaolin	70% PK14 odgazowany + 30% metakaolin	70% (15% odpadu 190107* odgazowany- płukany + 70% PK13 odgazowany- płukany + 15% PK14 odgazowany- płukany) + 30% metakaolin
Arsen (As)	<0,5	2,58	<0,5	<0,5
Bar (Ba)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Kadm (Cd)	<1	<1	<1	<1
Chromalkowity (Cr)	<1	<1	4,84	<1
Miedź (Cu)	<1	<1	<1	<1
Molibden (Mo)	<0,5	<0,5	0,54	<0,5
Nikiel (Ni)	<1	<1	<1	<1
Ołów (Pb)	<1	<1	<1	<1
Antymon (Sb)	1,47	<0,5	<0,5	<0,5
Selen (Se)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Cynk (Zn)	<1	<1	<1	<1
Chlorki (Cl <sup>-</sup> )	2 460	106	5 400	962
Fluorki (F <sup>-</sup> )	18,6	<10	39,4	11,6
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	617	466	17 070	1 010
Rozpuszczonywęgielorganiczny (DOC)	422	<300	615	<300
Stężyzwiązkirozpuszczone (TDS)**	21 200	12 080	50 440	8 740
Chrom <sup>6+</sup>	<0,5	0,53	5,89	0,91
pH	12	11,4	12,71	11,4
Wytrzymałość na ściskanie [MPa] próbki o wymiarach 15x15x15 cm	19	20	14	23



## PODSUMOWANIE

Podstawowym celem działania w gospodarce odpadami, a w szczególności odpadami niebezpiecznymi powinno być zmniejszenie ilości ich powstawania przez wprowadzanie technologii bezodpadowych lub generujących minimalne ilości odpadów. Jednakże nie zawsze jest to możliwe, dlatego niezbędne jest poszukiwanie możliwości przetwarzania tych odpadów w sposób jak najbardziej efektywny.

Procesy unieszkodliwiania odpadów powinny być zgodne z najlepszymi praktykami technologicznymi oraz przepisami prawa, przy zachowaniu jednoczesnej efektywności ekonomicznej. Taką szansę daje szersze zastosowanie procesu geopolimeryzacji w unieszkodliwianiu odpadów niebezpiecznych. W wielu przypadkach stanowi on najlepsze i najtańsze rozwiązanie długofalowe w gospodarce odpadami. Posiada liczne zalety, w porównaniu z alternatywnymi technologiami i wypełnia lukę rynkową w tym zakresie. Wysoka odporność na warunki środowiskowe pozwala na wykorzystanie go np. w zabezpieczeniu składowisk odpadów, gdzie może stanowić warstwę nieprzepuszczalną dla kontaktu odpadów ze środowiskiem.

Liczne zalety technologii pozwalają przypuszczać, że w najbliższych latach wzrośnie zastosowanie procesu geopolimeryzacji do stabilizacji odpadów niebezpiecznych i radioaktywnych.

## Podziękowania

Pracę zrealizowano w ramach projektu: „Innowacyjne i bezpieczne ekologicznie metody unieszkodliwiania pyłów, żużli i popiołów ze spalarni odpadów komunalnych i innych procesów termicznych”. Projekt ten jest finansowany w ramach Programu GEKON (Nr umowy: GEKON1/05/213240/35/2015), współfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

## LITERATURA

- Ahmari S., Zhang L. 2013. Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks, “Construction and Building Materials”, 44, 743–750.
- Blackford M.G., Hanna J.V., Pike K.J., Vance E.R.,

- Perera D.S. 2007. Transmission electron microscopy and nuclear magnetic resonance studies of geopolymers for radioactive waste immobilization, “Journal of the American Ceramic Society”, 90, 1193–1199.
- Blackman Jr. W.C. 2001. Basic Hazardous Waste Management, 3rd edition, Lewis Publishers, Boca Raton-London-New-York-Washington.
- Davidovits, J. 1994. Properties of geopolymers cements, Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, 131–149.
- Davidovits, J., Comrie, D. 1988. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals, [w:] Proceedings of Geopolymer '88 – First European Conference on Soft Mineralogy, Davidovits J., Orlinski J. (red.), Université de Technologie de Compeigne Compeigne, France.
- Deja J. 2002. Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in alkali-activated slag binders, Cem. Concr. Res. 32 (12) (2002) 1971–1979.
- Diaz-Loya E.I., Allouche E.N., Eklund S., Joshi A.R., Kupwade-Patil K. 2012. Toxicity mitigation and solidification of municipal solid waste incinerator fly ash using alkaline activated coal ash, “Waste Management”, 32, 1521–1527.
- Dulewska-Rosik C. 2012. Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Fengler M. 2012. Stabilizacja i zestalanie (imobilizacja) odpadów niebezpiecznych ze spalarni odpadów komunalnych w technologii „Geodur”, „Piece przemysłowe & kotły”, XI-XII.
- Fernández-Jiménez A., Palomo A., Macphee D.E., Lachowski, E.E. 2005. Fixing arsenic in alkali-activated cementitious matrices, “Journal of the American Ceramic Society”, 88, 1122–1126.
- Ferone C., Colangelo F., Messina F., Santoro L., Cioffi R. 2013. Recycling of Pre-Washed Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash in the Manufacturing of Low Temperature Setting Geopolymer Materials; Materials 2013, 6, 3420–3437.
- Izquierdo M., Querol X., Davidovits J., Antenucci D., Nugterend H., Pereira C.F. 2009. Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching, “Journal of Hazardous Material”, 166, 561–566.
- Khale D., Chaudhary R. 2007. Mechanism of geopolymerisation and factors influencing its development: a review, “Journal of Material Science”, 42, 729–746.
- Komnitsas K., Zaharaki Z., Bartzas G. 2013. Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers, “Applied Clay Science”, 73, 103–109.
- Luna Y., Querol X., Antenucci D., El-Aid J.,

- Fernández Pereira C., Vale J. 2007. Immobilization of a metallurgical waste using fly ash – based geopolymers, 2007 World of Coal Ash (WOCA), May 7–10, Covington, Kentucky, USA
16. Mikuła J. 2013. Innowacyjne metody zagospodarowania odpadów poprocesowych ze spalania odpadów, I Ogólnopolski Kongres Recyklingu, 2013, Warszawa, <http://kongresrecyklingu.pl/wp-content/uploads/2013/03/Innowacyjne-metody-zagospodarowania-odpad%C3%B3w-poprocesowych-ze-spalania-odpad%C3%B3w.pdf> [dostęp: 08.05.2013].
  17. Mikuła J., Kuciel S. 2013. Gospodarka odpadami i recykling tworzyw sztucznych, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
  18. Mikuła J., Łach M. 2012. Potencjalne zastosowania glinokrzemianów pochodzenia wulkanicznego, „Czasopismo Techniczne” – Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Seria Mechanika, 8-M/2012, Zeszyt 22, 109–122.
  19. Ogundiran M.B., Nugteren H.W., Witkamp G.J. 2013. Immobilisation of lead smelting slag with in spent aluminate – fly ash based geopolymers, “Journal of Hazardous Material, 248–249, 29–36
  20. Ojovan M. I., Lee W. E. 2011. Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization, “Metallurgical and Materials Transactions A”, 42A, 837–851.
  21. Pacheco-Torgal F., Labrincha J.A., Leonelli C., Palomo A., Chindapasirt P. 2015. Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54/2015. Library of Congress Control Number: 2014944427 ISBN 978–1–78242–276–1 (print), ISBN 978–1–78242–288–4 (online).
  22. Palomo A., López de la Fuente J.I. 2003. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes – Part I. Stabilisation of boron, “Cement and Concrete Research”, 33, 281–288.
  23. Palomo A., Palacios M. 2003. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes – Part II. Stabilisation of chromium and lead, “Cement and Concrete Research”, 33, 289–295.
  24. Perera D.S., Vance E.R., Aly Z., Davis J., Nicholson C.L. 2006. Immobilization of Cs and Sr in geopolymers with Si/Al ~ 2, “Ceramic Transactions”, 176, 91–96.
  25. Provis J. L. 2009. Immobilisation of toxic wastes in geopolymers, [w:] Provis J.L I van Deventer J.S.J. Geopolymers. Structure processing, properties and industrial applications, Woodhead Publishing Limited, Oxford-Cambridge-New Delhi, 421–440.
  26. Provis J.L., Duxson P., Harrex R.M., Van Deventer J.S.J. 2009. Valorisation of fly ashes by geopolymerisation, “Global NEST Journal”, Vol 11, No 2, 147–154.
  27. Pyssa J. 2008 (A). Dobór technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych w aspekcie ochrony środowiska na przykładzie województwa małopolskiego, Praca doktorska AGH, Kraków.
  28. Pyssa J. 2008 (B). Techniczno-ekonomiczne oraz ekologiczne aspekty odzysku i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 24, Zeszyt 1/1, 2008.
  29. Stoch P. 2014. Materiały Reaktorowe, Techniki immobilizacji odpadów radioaktywnych, <http://kcimo.pl/pl/pobieranie/111> [dostęp: 18.03.2014].
  30. Stoch P., Stoch A. 2007. Ceramizacja odpadów radioaktywnych, Materiały Ceramiczne, Tom: 59, Nr: 3, 95–101.
  31. Sun T., Chen J., Lei X., Zhou C. 2014. Detoxification and immobilization of chromite ore processing residue with metakaolin-based geopolymer, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 304–309.
  32. van Jaarsveld J.G.S., Lukey G.C., van Deventer J.S.J., Graham A. 2000. The Stabilisation of Mine Tailings by Reactive Geopolymerisation, Melbourne, Vic, 11 – 13 wrzesień 2000, 363–371.
  33. van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J. 1996. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, “Minerals Engineering”, vol. 10, nr 7, 659–669.
  34. van Jaarsveld J.G.S., van Deventer J.S.J., Schwartzman A. 1999. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics, “Minerals Engineering”, 12, 75–91.
  35. van Jaarsveld, J.G.S.V.; Deventer, J.S.J.V., Lorenzen, L. 1997. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, “Minerals Engineering”, 10 (7), 659–669.
  36. Zhang J., Provis J.L., Feng D., van Deventer J.S.J. 2008. Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>, “Journal of Hazardous Materials”, 157, 587–598.
  37. Zhang J., Provis J.L., Feng D., van Deventer J.S.J. 2008. The role of sulfide in the immobilization of Cr(VI) in fly ash geopolymers, Cement and Concrete Research, 38, 681–688.
  38. Zosin A.P., Priimak T.I., Avsaragov K.B. 1998. Geopolymer materials based on magnesiain iron slags for normalization and storage of radioactive wastes, “Atomic Energy”, 85, 510–514.