

Tadeusz A. Marcinkowski, Kamil P. Banaszkiwicz

## Badania skuteczności wiązania jonów chromu, miedzi, cynku i niklu podczas stabilizacji/zestalania osadów galwanizerskich

Proces stabilizacji/zestalania zaliczany jest do najlepszych metod unieszkodliwiania mineralnych osadów przemysłowych [1]. Podstawą tego procesu jest stosowanie mieszanin chemicznie aktywnych składników, np. cementu portlandzkiego, wapna hydratyzowanego, popiołów lotnych, żużli wielkopieczowych itp., które w wyniku reakcji z wodą oraz czynnikami niebezpiecznymi zawartymi w unieszkodliwianych osadach tworzą stabilne substancje stałe [2,3]. Zanieczyszczenia zawarte w przetwarzanym materiale niebezpiecznym są trwale związane (wbudowywane w mikrostrukturę produktów procesu hydratacji cementu), bądź obudowywane (kapsułowane) mieszaniną zestalającą. Uzyskany w ten sposób produkt (monolit) nie powinien wykazywać cech odpadów niebezpiecznych lub co najwyżej w stopniu znacznie ograniczonym [4].

Najpopularniejszym spoiwem klinkierowym stosowanym w procesach stabilizacji/zestalania jest cement portlandzki [1,4,5], produkowany na bazie klinkieru portlandzkiego z niewielkim dodatkiem gipsu. Głównymi minerałami klinkieru portlandzkiego są krzemiany dwu- i trójwapniowe (alit i belit), które łącznie stanowią 74% jego masy [4,6–10]. Tabela 1 zawiera średni skład klinkieru portlandzkiego.

W wyniku reakcji krzemianów wapnia ( $C_3S$  i  $C_2S$ ) z wodą powstają uwodnione krzemiany wapnia (określane jako faza C-S-H) oraz krystaliczny wodorotlenek wapnia [7–9]. Reakcje alitu i belitu z wodą przebiegają identycznie, z tą różnicą, że hydroliza krzemianu dwuwapniowego ( $C_2S$ ) jest przesunięta w czasie (po 28 d dojrzewania przereagowuje zaledwie

Tabela 1. Skład klinkieru portlandzkiego  
Table 1. Chemical composition of Portland clinker

Składnik	Wzór		Średni udział %
	chemiczny	skrótowy	
Krzemian trójwapniowy (alit)	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3S$	50
Krzemian dwuwapniowy (belit)	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2S$	24
Glinian trójwapniowy (celit)	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3A$	11
Glińnożelazian czterowapniowy (braunmilleryt)	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_4AF$	8
Pozostałe	–	–	7

25% tej fazy) [7]. Powstała żelowa faza C-S-H ma dużą zdolność do wiązania wielu metali ciężkich, takich jak miedź, ołów, kadm, cynk i chrom(III). Przykładowo, jony  $Cr^{3+}$  mogą zostać wbudowane w strukturę żelu C-S-H zastępując w niej jony  $Ca^{2+}$  czy  $Si^{4+}$  [6]. Hydratacja fazy glinowej ( $C_3A$ ) w obecności gipsu wchodzącego w skład cementu portlandzkiego ulega opóźnieniu. Część glinianu trójwapniowego reaguje z gipsem i tworzy siarczanoglinian trójwapniowy ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – etryngit) [7–9]. Może on włączać w swoją strukturę wiele jonów dwu- i trójwartościowych ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) [6,11,12]. Jony  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Mn^{3+}$  mogą zostać trwale związane, podstawiając w strukturze etryngitu jony  $Al^{3+}$ , natomiast metale dwuwartościowe mogą zastępować jony  $Ca^{2+}$ . Jony chromu(VI) w postaci chromianów ( $CrO_4^{2-}$ ) są unieruchamiane w matrycy etryngitu ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) poprzez zastąpienie grupy  $SO_4^{2-}$  [6,11].

Skuteczność wiązania metali w matrycach cementowych oceniana jest na podstawie analizy chemicznej cieczy poekstrakcyjnych z testów na ich wypłukiwanie. Wymagania dotyczące dopuszczalnego zanieczyszczenia ekstraktów są ściśle powiązane z rodzajem i procedurą stosowanego testu. Najpopularniejszym testem stosowanym w Stanach Zjednoczonych i na świecie jest procedura TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Test ten symuluje warunki przy wspólnym składowaniu 95% odpadów komunalnych i 5% odpadów przemysłowych [13]. W metodyce TCLP ekstrakcję toksycznych zanieczyszczeń przeprowadza się jednym z dwóch buforów octanowych o pH wynoszącym 2,88 lub 4,93 w proporcji ciecz/faza stała równej 20/1. Zarówno w Polsce, jak i w UE obowiązuje procedura określona w normie PN-EN 12457-4:2006 [14], wg której zestalone odpady poddawane są przez 24 h ekstrakcji wodą destylowaną w proporcji ciecz/faza stała równej 10/1.

### Przedmiot i metodyka badań

Badania przeprowadzono z użyciem osadów galwanizerskich pochodzących z jednej z dolnośląskich galwanizerni. Zakład ten specjalizuje się w galwanicznym cynkowaniu, cynowaniu, niklowaniu, miedziowaniu i pasywacji niebieskim chromem trójwartościowym. Analiza składu chemicznego osadów wykazała bardzo dużą zawartość chromu, miedzi i cynku (tab. 2). Średnie uwodnienie osadów wynosiło 66,3%.

Ekstrakcja analizowanych zanieczyszczeń z osadów surowych przeprowadzona według procedury TCLP oraz procedury podanej w normie PN-EN 12457-4:2006 wykazała, że w przypadku testu TCLP doszło do wymycia znacznej ilości

Tabela 2. Zawartość jonów metali ciężkich w suchej masie osadu surowego i ekstraktach  
Table 2. Concentrations of heavy metal ions in the solids of raw sludge and in the extract

Metal	Osad mg/kg	Ekstrakt wg TCLP g/m <sup>3</sup>	Ekstrakt wg PN-EN g/m <sup>3</sup>	Wartość dopuszczalna	
				TCLP g/m <sup>3</sup>	PN-EN g/m <sup>3</sup>
Chrom	115 334	140	0,041	5	1
Miedź	99 228	770	11,8	–	5
Cynk	79 374	944	409	–	5
Nikiel	6 056	16,6	4,16	–	1

chromu, którego stężenie w ekstrakcie wynosiło 140 gCr/m<sup>3</sup> (wartość dopuszczalna 5 gCr/m<sup>3</sup>). W wyciągach wodnych z testu obowiązującego w UE zostały przekroczone dopuszczalne stężenia miedzi, cynku i niklu w odniesieniu do kryteriów ustanowionych w przypadku przetworzonych odpadów niebezpiecznych dopuszczonych do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne [15,16].

Badania zestalania osadów galwanicznych spoiwami mineralnymi przeprowadzono w trzech etapach:

– w I etapie oceniono skuteczność trwałego wiązania chromu, miedzi, cynku i niklu w mieszaninie wiążącej MW1 o składzie: cement portlandzki CEM I 32,5R, popioły lotne ze spalania węgla kamiennego oraz piasek do zapraw budowlanych,

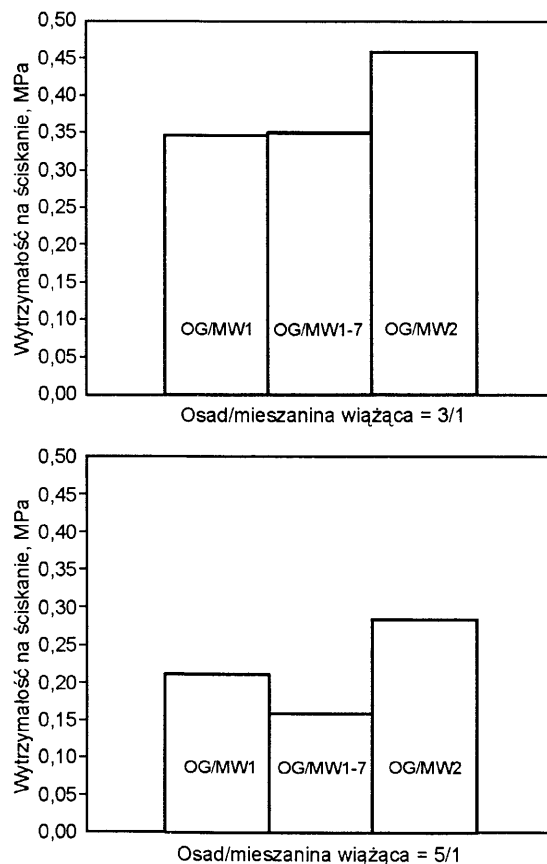
– w II etapie zbadano wpływ temperatury na przebieg stabilizacji/zestalania osadów; w tej serii zastosowano mieszaninę z etapu I (MW1), a zmiany dotyczyły 28-dobowego dojrzewania próbek, w którym zestalane osady przetrzymywano w temperaturze 7 °C (mieszaninę z etapu II oznaczono symbolem MW1-7),

– w III etapie przeanalizowano przydatność cementu hutniczego CEM III/A 32,5N w procesie stabilizacji/zestalania osadów; w matrycy mieszaniny wiążącej MW1 cement portlandzki zastąpiono cementem hutniczym (mieszaninę z etapu III oznaczono symbolem MW2).

We wszystkich etapach unieszkodliwiane osady galwaniczne wprowadzono do mieszanin spoiw mineralnych w proporcjach równych 3/1 i 5/1, a następnie mieszano mechanicznie w reaktorze Tecnotest B205/X5 do zapraw cementowych do momentu uzyskania jednolitej masy, którą następnie wprowadzono do cylindrycznych form stalowych (wys. 80 mm, śr. 80 mm) i zagęszczono na stole wibracyjnym. Tak przygotowane próbki stabilizowano przez 28 d w specjalnej szafie termostatycznej (ST-5 B60) w temperaturze 20 °C (próbki zestalane mieszaniną MW1 i MW2) oraz 7 °C (próbki z etapu II, w którym zastosowano mieszaninę wiążącą MW1-7). Po 28 d maturacji próbki poddano testom fizycznym na jednoosiową wytrzymałość mechaniczną na ściskanie oraz chemicznym w celu zbadania stopnia wymywania składników toksycznych (Cr, Cu, Zn i Ni) w teście TCLP oraz w teście opisanym w normie PN-EN 12457-4:2006.

## Dyskusja wyników badań

Na rysunku 1 przedstawiono właściwości fizyczne zestalonych próbek osadów galwanicznych po 28-dobowym dojrzewaniu. Badania wykazały, że monolity, w których zastosowano mieszaninę na bazie cementu hutniczego CEM III/A 32,5N charakteryzowały się największą wytrzymałością mechaniczną na ściskanie. Dodatkowo zaobserwowano, że niska temperatura spowodowała



Rys. 1. Wytrzymałość mechaniczna zestalonych osadów na ściskanie  
Fig. 1. Compression strength of solidified sludge

opóźnienie procesu wiązania cementu i pogorszenie właściwości mechanicznych produktu. Jest to bardzo istotne podczas stosowania tej technologii w niskich temperaturach. W celu uniknięcia negatywnego wpływu niskiej temperatury na przebieg procesu stabilizacji/zestalania osadów należałoby wydłużyć czas dojrzewania próbek i/lub zwiększyć dawkę mieszaniny wiążącej.

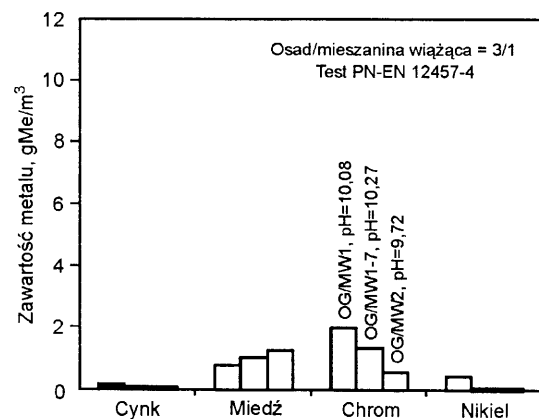
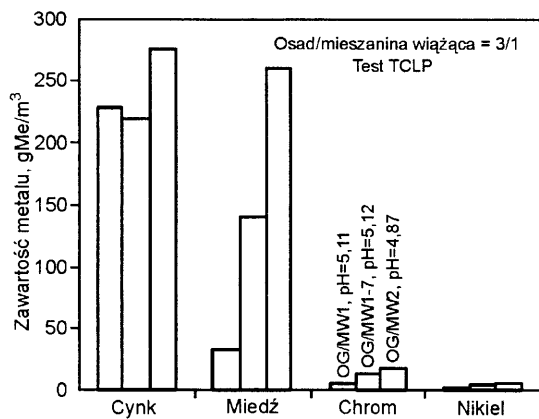
Wymogi dotyczące minimalnej wytrzymałości na ściskanie jednoosiowe, określone w rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy [15] (0,05 MPa), spełniały wszystkie uzyskane struktury, natomiast minimum wymagane w Stanach Zjednoczonych podczas podejmowania decyzji o deponowaniu takiego materiału na składowiskach równe 0,345 MPa spełniały jedynie próbki o proporcji osad/mieszanina wiążąca równej 3/1. W tabeli 3 oraz na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki analizy chemicznej ekstraktów otrzymanych w testach na wymywanie zanieczyszczeń toksycznych.

Do ekstrakcji jonów chromu, miedzi, cynku i niklu wg procedury TCLP zastosowano roztwór otrzymany na bazie lodowatego kwasu octowego o pH=2,88. Próbkę materiału

Tabela 3. Zawartość jonów metali ciężkich i pH ekstraktów z zestalonych próbek osadu  
 Table 3. Concentrations of heavy metal ions and the pH of the extracts from solidified sludge

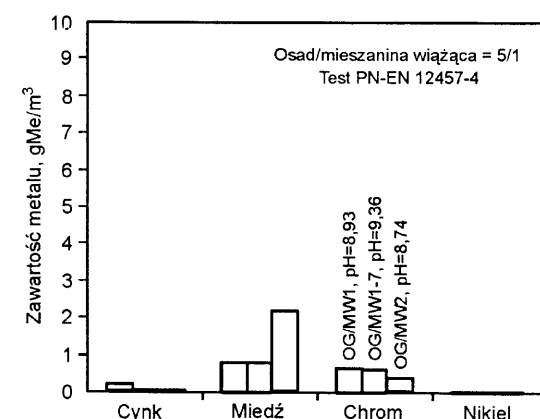
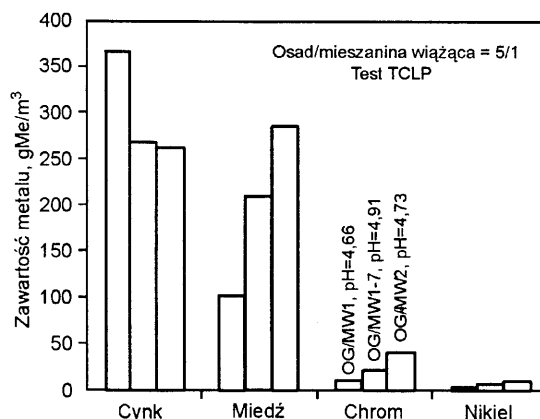
Próbka osadu	Chrom, gCr/m <sup>3</sup>		Miedź, gCu/m <sup>3</sup>		Cynk, gZn/m <sup>3</sup>		Nikiel, gNi/m <sup>3</sup>		pH	
	TCLP	PN-EN	TCLP	PN-EN	TCLP	PN-EN	TCLP	PN-EN	TCLP	PN-EN
OG/MW1=3/1	2,71	1,96	32,8	0,75	227,5	0,13	2,42	0,38	5,11	10,08
OG/MW1-7=3/1	12,8	1,3	139,8	1,2	219	0,3	3,6	0,0001	5,12	10,27
OG/MW2=3/1	17,4	0,5	259,8	1	275	0,01	4,4	0,0001	4,87	9,72
OG/MW1=5/1	9,7	0,62	100,6	0,78	365,9	0,18	3,57	0,0001	4,66	8,93
OG/MW1-7=5/1	19,5	0,6	209	0,8	268	0,03	8	0,02	4,91	9,36
OG/MW2=5/1	38,4	0,3	284,7	2,1	261	0,03	5,5	0,0001	4,73	8,74
Wartość dopuszczalna	5	1	–	5	–	5	–	1	–	6

OG – osad galwanizacyjny, MW – mieszanina wiążąca



Rys. 2. Zawartość jonów metali ciężkich w ekstraktach z zestalonych próbek osadu (OG/MW=3/1)  
 Fig. 2. Concentrations of heavy metal ions in the extracts from solidified sludge (OG/MW=3/1)

o granulacji poniżej 9,5 mm ługowano przez 18 h przy stosunku ciecz/faza stała równym 20/1. Jedyńm normowanym w procedurze TCLP wskaźnikiem spośród analizowanych jest chrom (5 gCr/m<sup>3</sup> [13]). Stężenie to nie zostało przekroczone tylko w cieczy poekstrakcyjnej z próbki zestalonej mieszaniny MW1 w proporcji równej 3/1 (2,71 gCr/m<sup>3</sup>). Najmniej zadowolające właściwości wiążące jony chromu wykazała mieszanina, w której głównym składnikiem był cement hutniczy. W ekstraktach z próbek, które dojrzewały w temperaturze 7 °C stężenie chromu było kilkakrotnie większe w porównaniu z próbkami stabilizowanymi w temperaturze 20 °C. Zaobserwowano także, iż we wszystkich ekstraktach z testu TCLP były wysokie stężenia miedzi i cynku (wskaźniki nienormowane w USA [13]), co było związane z ich dużą rozpuszczalnością w środowisku kwasowym (jony miedzi i cynku są słabo rozpuszczalne dopiero przy pH w zakresie 9,0÷10,5 [17,18]).



Rys. 3. Zawartość jonów metali ciężkich w ekstraktach z zestalonych próbek osadu (OG/MW=5/1)  
 Fig. 3. Concentrations of heavy metal ions in the extracts from solidified sludge (OG/MW=5/1)

Badania wyciągów wodnych z testu przeprowadzonego wg normy PN-EN 12457-4:2006, polegającego na 24-godzinnej ekstrakcji wodą destylowaną materiału o wielkości cząstek poniżej 10 mm i stosunku cieczy do fazy stałej równym 10/1, wykazały przekroczenie dopuszczalnej zawartości chromu – 1 gCr/m<sup>3</sup> – [15,16] w ekstraktach z próbek zestalonych mieszaniną MW1 w proporcji 3/1 (1,96 gCr/m<sup>3</sup>) i mieszaniną MW1-7 w tej samej proporcji (1,30 gCr/m<sup>3</sup>). Wyciągi z tych próbek miały pH odpowiednio 10,08 i 10,27, przy czym chrom jest słabo rozpuszczalny przy pH około 7,5 [17].

Wszystkie cieczy uzyskane po ekstrakcji próbek zestalonych osadów wodą destylowaną charakteryzowały się pH w przedziale 8,74÷10,27, w którym miedź, cynk i nikiel są słabo rozpuszczalne. Dlatego ich ilości w ekstraktach były śladowe, w porównaniu z wynikami analiz ekstraktu uzyskanego w teście TCLP (tab. 3).

## Podsumowanie

Zestalone próbki osadów galwanizerskich jedynie częściowo spełniały zarówno europejskie, jak i amerykańskie wymogi dotyczące dopuszczalnych zawartości toksycznych składników w ekstraktach. Mieszanka MW2, której głównym składnikiem był cement hutniczy CEM III/A 32,5N miała najmniej zadowalające właściwości wiążące jony metali ciężkich. We wszystkich ekstraktach z testu TCLP przeprowadzonego na próbkach zestalonych tą mieszaniną doszło do przekroczenia dopuszczalnego stężenia chromu ( $5 \text{ gCr/m}^3$ ). Podobne wyniki uzyskano w przypadku próbek zestalonych osadów, które dojrzewały w temperaturze  $7^\circ\text{C}$ . Niska temperatura spowodowała ponadto retardację procesu wiązania cementu, co przełożyło się na pogorszenie właściwości mechanicznych uzyskanych monolitów. Ponieważ kryterium wytrzymałościowe jest bardzo istotne przy warstwowym składowaniu zestalonych osadów, należałoby podczas niższych temperatur wydłużyć czas maturacji próbek i/lub zwiększyć dawkę mieszaniny wiążącej. Stopień ekstrakcji toksycznych zanieczyszczeń z zestalonych osadów był ściśle związany z rodzajem stosowanego testu na ich wypłukiwanie (pH roztworu ługującego). Zatem prowadzone testy na wmywanie jonów metali ciężkich powinny odzwierciedlać warunki panujące w miejscu składowania przetworzonych osadów. Stosowanie testu TCLP obok testu PN-EN pozwala przewidzieć oddziaływanie nieszkodliwionych osadów galwanicznych w różnych warunkach ich składowania. W skrajnie trudnych warunkach atmosferycznych (np. kwaśne deszcze i/lub mrozy) osady zestalone w opisany sposób mogą być bezpiecznie składowane po dodatkowym zastosowaniu kapsulacji substancjami bitumicznymi, np. asfaltem lub tworzywami sztucznymi, np. polietylenem.

## LITERATURA

1. R. MALVIYA, R. CHAUDHARY: Study of the treatment effectiveness of a solidification/stabilization process for waste bearing heavy metals. *Journal of Material Cycles and Management* 2004, 6, pp. 147–152.
2. J.R. CORNER: Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste. Van Nostrand Reinhold, New York 1990.
3. R.D. SPENCE, C. SHI: Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. CRC Press, 2005.

4. R. MALVIYA, R. CHAUDHARY: Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2006, B137, pp. 267–276.
5. A.C. SOPHIA, K. SWAMINATHAN: Assessment of the mechanical stability and chemical leachability of immobilized electroplating waste. *Chemosphere* 2005, 58, pp. 75–82.
6. A. KRÓL: Wiązanie jonów chromu w procesie hydratacji spoiw mineralnych. *Przemysł Chemiczny* 2007, nr 10, ss. 971–973.
7. W. KURDOWSKI: Chemia cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
8. W. KURDOWSKI: Chemia materiałów budowlanych. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Techniczne AGH, Kraków 2003.
9. M. CHUDEK, S. JANICZEK, F. PLEWA: Materiały w budownictwie geotechnicznym. Tom II: Klasyczne materiały wiążące oraz materiały z surowców uciążliwych dla środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2001.
10. M.I. OJOWAN, W.E. LEE: An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. Elsevier Ltd., 2005.
11. C.A. LUZ, J.C. ROCHA, M. CHERIAF, J. PERA: Use sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 2006, B136, pp. 837–845.
12. X.C. QIAO, C.S. POON, C.R. CHEESEMAN: Transfer mechanisms of contaminants in cement-based stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous Materials* 2006, B129, pp. 290–296.
13. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Federal Register, U.S. EPA, 1990, Vol. 55, No. 61, pp. 11798–11877.
14. PN-EN 12457-4:2006: Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wmywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów.
15. Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. DzU nr 186, poz. 1553.
16. 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* 2003, L11.
17. S. ASAVAPISIT, S. NAKSRICHUM, N. HARNWAJANA-WONG: Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. *Cement and Concrete Research* 2005, 35, pp. 1042–1049.
18. S.S. SUTHERSAN, F.C. PAYNE: In Situ Remediation Engineering. CRC Press, 2005.

## Marcinkowski, T.A., Banaszekiewicz; K.P. Efficiency of Chromium, Copper, Zinc and Nickel Ions Immobilization During Stabilization/Solidification of Electroplating Sludge. *Ochrona Srodowiska* 2008, Vol. 30, No. 4, pp. 53–56.

**Abstract:** Laboratory tests were conducted to assess the course and efficiency of immobilizing heavy metal (Cr, Cu, Zn and Ni) ions during stabilization/solidification of electroplating wastewater sludge with chemically active mixtures prepared on the basis of Portland cement. The efficiency of the stabilization/solidification process was established by testing the mechanical strength of the solidified product in a uniaxial compression apparatus, as well as by chemical analyses of the extracts from the TCLP (U.S. EPA) test and the PN-EN 12457-4:2006 Standard test. The sludge came from a wastewater treatment plant receiving effluents from a Lower-Silesian electroplating plant which

specializes in the following processes: bethanizing, electroplating, nickelizing, copperizing and passivation with trivalent blue chromium. Water content in the sludge averaged 66.3%. Maturation of the solidified mixtures was carried out at  $7^\circ\text{C}$  or  $20^\circ\text{C}$  for 28 days. At the temperature of  $7^\circ\text{C}$  it was necessary either to extend the time of maturation or to increase the proportion of cement in the solidifying mixture. It was found that in some instances the heavy metal ions in the sludge had been incorporated into the structure of the products obtained from the hydration of cement. Under unfavorable weather conditions the waste generated during solidification conducted *via* the route proposed can be safely disposed of after additional encapsulation, e.g. with bitumen or polyethylene.

**Keywords:** Electroplating sludge, heavy metals, stabilization, solidification, neutralization, Portland cement, fly ash, disposal.