

Waldemar Kępyś

KRUSZYWO Z DROBNOZIARNISTYCH ODPADÓW NIEBEZPIECZNYCH

Streszczenie: W wyniku termicznego przekształcania odpadów powstają odpady drobnoziarniste w postaci popiołów lotnych i żużli, które w większości poddawane są składowaniu. W procesie granulacji wytworzono z nich kruszywa. W artykule przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych powstałych kruszyw, wyniki badań wytrzymałości na ściskanie wytworzonych betonów oraz wpływ betonu na środowisko wodne.

Słowa kluczowe: termiczne przekształcanie odpadów, popioły lotne, granulacja, kruszywa sztuczne

WSTĘP

Jednym ze sposobów gospodarowania różnymi rodzajami odpadów (komunalnymi, niebezpiecznymi, medycznymi i weterynaryjnymi oraz osadami ściekowymi) jest ich termiczne przekształcenie, w przystosowanych instalacjach [6, 17]. Najczęściej stosowanym sposobem termicznego przetworzenia jest spalanie odpadów. Efektem spalania odpadów jest redukcja ich masy, jak i produkcja energii elektrycznej i cieplnej. Termiczne przetwarzania odpadów wiąże się także z wytwarzaniem stałych odpadów drobnoziarnistych, których właściwości zależą od czynników związanych z jakością odpadów, instalacją spalania oraz oczyszczania spalin. Do najważniejszych czynników należą: obróbka wstępna, skład chemiczny odpadów, rodzaj paleniska i kotła, temperatura spalania, czas retencji odpadów, ilość i sposób podawania powietrza do paleniska, metody oczyszczania spalin [4, 6, 9].

Generalnie stałe pozostałości ze spalania odpadów można podzielić na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią odpady powstające w wyniku procesów spalania: żużel (piec obrotowy), popiół denny (piec rusztowy), popiół z kotła odzysknicowego, popiół lotny wyłapywany na filtrach ze strumienia spalin. Drugą grupę stanowią odpady z oczyszczania spalin: pozostałości z suchego i półsuchego procesu oczyszczania, placki filtracyjne, gips [6].

Z uwagi na ich różnorodne właściwości fizykochemiczne odpady te są zaliczane przeważnie do odpadów niebezpiecznych. Ich wykorzystanie lub składowanie jest ograniczone zawartością jonów i kationów metali ciężkich, w ilościach przekraczających normy środowiskowe.

Waldemar KĘPYS – Katedra Ekologii Terenów Przemysłowych, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

Jednym ze sposobów postępowania jest składowanie jako odpadów niebezpiecznych, często podziemnych [3, 11, 13]. Prowadzi się też liczne badania nad możliwością ich zastosowania. Poddaje się je procesom polegającym na usunięciu lub ograniczeniu wymywalności zanieczyszczeń chemicznych, głównie metali ciężkich. Dokonuje się tego w procesach separacji (wmywanie, procesy elektrochemiczne), zestalania/stabilizacji czy też metodami termicznymi (spiekanie, wityfikacja) [2, 8, 12, 16, 17, 18]. Odpady takie mogą być wykorzystane w produkcji materiałów konstrukcyjnych (komponent cementów, dodatek do betonów, mas bitumicznych, płytek ceramicznych), w geotechnice (podbudowa nawierzchni drogowych, stabilizacja gruntów), do stabilizacji osadów ściekowych [1, 5, 7, 10].

W celu wykorzystania odpadów niebezpiecznych w budownictwie poddano je granulacji w aglomeraty o określonym rozmiarze, kształcie (zbliżonym do kulistego) oraz właściwościach fizykochemicznych. W efekcie wytworzono granulaty, który jako kruszywo stanowił komponent mieszanek betonowych. W artykule przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie wytworzonych betonów oraz wpływ betonu na środowisko wodne.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Granulaty wytworzono z popiołu lotnego z filtrów workowych oraz popiołu z za kotła odzysknicowego, powstałych w spalarni odpadów komunalnych. Odpady te mieszano ze sobą a następnie dodawano do nich cementu wieloskładnikowego (CEM II B-M (V-LL) 32,5R) jako lepiszcza, całość granulowano w laboratoryjnym granulatorze talerzowym.

Granulaty sezonowano przez 28 dni. Badania podstawowych właściwości fizykochemicznych granulatów przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 13055-1:2003 „Kruszywa lekkie – Część 1: Kruszywa lekkie do betonu, zaprawy i rzadkiej zaprawy”, natomiast beton zgodnie z normą PN-EN 206-1:2003 „Beton. Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność” oraz normami powoływanymi w wymienionych.

Dla granulatu (kruszywa sztucznego) oznaczono następujące właściwości:

- gęstość nasypową – oznaczono dla granulatów o wymiarach ziarn poniżej 16 mm;
- gęstość objętościową i nasiąkliwość – oznaczono metodą piknometryczną dla granulatów o wymiarach ziarn od 4 do 16 mm.
- wilgotność,
- wymywalność zanieczyszczeń chemicznych – badania wykonano według PN-EN 12457-4.

Badaniu poddawano wysuszoną w temp. 105°C do stałej masy frakcję granulatu o wielkości 10–8 mm (cały granulaty, bez rozdrabniania) mieszając ją z wodą destylowaną w stosunku wagowym wody do granulatu, wynoszącym 10 do 1. Całość była wytrząsana w plastikowej butelce przez 24 h, odciek przefiltrowano przez sączonek membranowy

0,45 μm . Po filtracji badano odczyn pH odcieku, a następnie zawartość zanieczyszczeń chemicznych wykorzystując metodę spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES), metodę spektrometrii masowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) oraz metodę miareczkową (dla chlorków).

Granulat o wielkości ziaren do 16 mm wykorzystano jako kruszywo sztuczne do sporządzenia betonów. Przyjęto następujące wzajemne proporcje poszczególnych frakcji mieszanki kruszywowej: 60% frakcji 0–4 mm (piasek), 20% frakcji 4–8 mm (granulat), 20% frakcji 8–16 mm (granulat). Stosowano granulat bez wstępnego nawilżania. Betony wytworzono stosując dwa rodzaje cementu: cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M(V-LL) 32,5R oraz cement portlandzki CEM I 52,5R.

Do zaczynu cementowego o określonym stosunku cementu do wody (c/w) dodawano mieszankę kruszywową do momentu otrzymania klasy konsystencji zaprawy S3, mierzonej metodą opadu stożka.

Z mieszanek betonowych wykonano próbki sześciennie 15×15×15 cm w liczbie 8–10 sztuk, które po wyjęciu z form trzymano w wodzie. Po 28 dniach od wykonania betonów określono następujące właściwości:

- wytrzymałość na ściskanie próbek betonów;
- wymywalność zanieczyszczeń chemicznych z betonów – w badaniach założono sytuację w wyniku której do wnętrza zniszczonego betonu dostaje się woda, wymywająca z niego zanieczyszczenia.

Badania wymywalności przeprowadzono na pokruszonych próbkach betonu według PN-EN 12457-4 dla frakcji 10–8 mm. Ponieważ w czasie pielęgnacji próbek betonu w wodzie część zanieczyszczeń mogłaby się dostać do wody, co spowodowałoby obniżoną ich zawartość, próbki betonu do badań wymywalności sezonowano w komorze klimatyzacyjnej w temperaturze 20 °C i wilgotności względnej 95%, do czasu upłynięcia 28 dni od dnia sporządzenia betonu.

WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI GRANULATU I BETONÓW

Właściwości granulatu wykorzystywanego jako kruszywo do sporządzania mieszanek betonowych przedstawiono w tabeli 1. Granulat charakteryzował się gęstością nasypową odpowiednią dla kruszywa lekkich, czyli poniżej 1,2 Mg/m³.

Tabela 1. Właściwości fizyczne granulatu
Table 1. Physical properties of obtained granulates

Lp.	Właściwość	Granulat
1	Wilgotność [%]	10,1
2	Nasiąkliwość [%]	20,31
3	Gęstość nasypowa [Mg/m ³]	0,85
4	Gęstość objętościowa [Mg/m ³]	1,64

Przygotowano cztery mieszanki betonowe (oznaczone jako B1-B4), ich skład oraz wytrzymałość betonów przedstawiono w tabeli 2. Sporządzono mieszanki betonowe z cementem portlandzkim wieloskładnikowym CEM II B-M (V-LL) 32,5R o stosunku cement/woda równym 1,65 i 2,0. W przypadku tych betonów średnia wytrzymałość wzrosła z 11,2 MPa ($c/w=1,65$) do 15,2 MPa ($c/w=2,0$). W celu zwiększenia wytrzymałości betonu na ściskanie wykonano beton z cementem portlandzkim CEM I 52,5R o stosunku $c/w = 2,0$. Beton ten charakteryzował się średnią wytrzymałością na ściskanie, równą 16,5 MPa. Zastosowanie wyższej klasy cementu przy zmniejszeniu ilości jego zużycia pozwoliło na nieznaczne zwiększenie wytrzymałości betonu na ściskanie. Jedną z przyczyn jest stosunkowo niska wytrzymałość na ściskanie samego kruszywa. Powierzchnia pęknięcia badanych próbek przebiegała przez ziarna granulatu. Wobec tego zamiast frakcji granulatu o zakresie 4–8 mm zastosowano kruszywo naturalne o tej samej frakcji zachowując ten sam stosunek cementu do wody. W porównaniu z betonem B3 beton z kruszywem naturalnym B4 charakteryzował się znacznie wyższą wytrzymałością na ściskanie, wynoszącą prawie 26 MPa. Pomimo, że w betonie B4 w 1 m^3 znajdowała się większa ilość cementu i piasku, wzrost wytrzymałości na ściskanie związany był z zastosowaniem kruszywa naturalnego, charakteryzującego się wytrzymałością na ściskanie wyższą niż zaczyn cementowy oraz granulatu.

Z próbek betonów sporządzono także wyciągi wodne w celu określenia wpływu betonów na środowisko wodne (tab. 3). Zamieszczono w nich także wyniki wymywalności zanieczyszczeń z granulatów oraz wartości dopuszczalne, określone Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wody lub do ziemi [14].

Tabela 2. Skład oraz wytrzymałość betonów sporządzonych z granulatu

Table 2. Concrete composition and compression strength of concrete

Lp.	Nazwa składnika	Skład mieszanek betonowych [kg/m ³ zarobu]			
		B 1	B 2	B 3	B4
1	Piasek 0 – 4 mm	886	811	765	855
2	Granulat w tym:	590	540	510	285
	4 – 8 mm	295	270	255	–
	8 – 16 mm	295	270	255	285
3	Kruszywo naturalne 4 – 8 mm	–	–	–	285
4	Cement CEM II B-M (V-LL) 32,5R	358	572	–	–
5	Cement CEM I 52,5R	–	–	540	602
6	Woda	217	238	270	301
7	Stosunek cementu do wody (c/w)	1,65	2,4	2,0	2,0
8	Średnia wytrzymałość na ściskanie [mpa]	11,2	15,2	16,5	25,9

Wymywalność zanieczyszczeń chemicznych z betonów (tab. 3), zawierających granulaty pochodzący z odpadów niebezpiecznych spełniają wymagania wprowadzania ścieków do wód i do ziemi w zakresie wymywalności metali ciężkich i siarczanów. Wymywalność chlorków z badanego granulatu znacznie przekraczała wartość dopuszczalną 1000 mg/l. Ponieważ chlorki łatwo rozpuszczają się w wodzie, zmniejszenie się ich wymywalności z betonów jest w głównej mierze spowodowane „rozcieńczeniem” ładunku chlorków zawartych w kruszywie, poprzez wymieszanie kruszywa z innymi składnikami betonu. W próbkach betonów wymywalność chlorków przekraczała normę, choć w przypadku betonu B3 nieznacznie została przekroczona dopuszczalna wartość. Świadczy to o tym, że istnieje możliwość opracowania składu betonu, gwarantującego wymywalność chlorków mniejszą od dopuszczalnej. Przekroczenie wartości dopuszczalnych odnotowano dla potasu. Także wartość pH była wyższa od dopuszczalnej, z uwagi na zastosowanie cementów, które charakteryzują się odczynem alkalicznym.

Tabela 3. Wartość pH oraz wymywalność zanieczyszczeń chemicznych z granulatu K-G6-C2(20) i betonów

Table 3. Leaching tests of researched granulates and concrete

Lp.	Wskaźnik lub rodzaj zanieczyszczenia	Jednostka	Granulat	Beton B2	Beton B3	Dopuszczalne wartości wg Dz. U. Nr 137, poz. 984
1	pH	–	11,33	11,18	11,99	6,5 – 9,0
2	sód	mg/dm ³	1 265	233,1	292,5	800
3	potas	mg/dm ³	2 150	236,4	545,0	80
4	chrom	mg/dm ³	0,3340	0,1243	0,1800	0,5
5	cynk	mg/dm ³	0,0028	0,0647	0,0790	2
6	kadm	mg/dm ³	0,0027	0,0086	0,0008	0,02
7	miedź	mg/dm ³	0,2100	0,0208	0,0310	0,5
8	ołów	mg/dm ³	0,0460	0,0041	0,1700	0,5
9	rtęć	mg/dm ³	0,0440	0,0201	0,0280	0,05
10	chlorki	mg/dm ³	4 952	1 568	1 070	1000
11	siarczany	mg/dm ³	1 260	198,6	341,7	500

WNIOSKI

1. Granulaty z odpadów droбноziarnistych mogą być wykorzystywane jako kruszywo, zastępując kruszywo naturalne w całości lub części.
2. Wytworzone betony o różnych zawartościach poszczególnych składników (cement, piasek, woda, granulaty, kruszywo naturalne) charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie od 11 do 26 MPa.

3. Przeprowadzono badania wymywalności składników chemicznych zakładając pęknięcie elementu betonowego i przedostanie się wody. Wymywanie metali ciężkich stwierdzono w ilościach nie przekraczających wartości dopuszczalnych według Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Zawartość potasu i chlorków oraz pH była większa od dopuszczalnych.
4. Granulat można zastosować w ilości nie powodującej przekroczenia wymywalności chlorków określonej w wymienionym rozporządzeniu Ministra Środowiska.

LITERATURA

1. A'berg A., Kumpiene J., Ecke H.: Evaluation and prediction of emissions from a road built with bottom ash from municipal solid waste incineration (MSWI). *Science of the Total Environment*, 355, 2006: 1–12.
2. Alba N., Vazquez E, Gassó S., Baldasano J.M.: Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation. *Waste Management*, 21, 2001: 313–323.
3. Barchański B.: Składowanie odpadów niebezpiecznych w podziemnych wyrobiskach kopalni soli – Multideponie „Heilbronn” – RFN. Materiały Sympozjum, Warsztaty Górnicze z cyklu „Zagrożenia naturalne w górnictwie, Sesja okolicznościowa „Najnowsze rozwiązania dla potrzeb ochrony środowiska na terenach KGHM Polska Miedź S.A., Szklarska Poręba. IGSMiE PAN, Kraków 2003: 33–49.
4. Brereton C.: Municipal solid waste – incineration, air pollution control and ash management. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume: 16, 1996: 227–264.
5. Cai Z., Bager D.H., Christensen T.H.: Leaching from solid waste incineration ashes used in cement-treated base layers for pavements. *Waste Management* 24, 2004: 603–612.
6. European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration (pobrano z <http://eippcb.jrc.es/reference/>).
7. Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L.: Possible applications for municipal solid waste fly ash. *Journal of Hazardous Materials B96*, 2003: 201–216.
8. Geysen D., Vandecasteele C., Jaspers M., Wauters G.: Comparison of immobilisation of air pollution control residues with cement and with silica. *Journal of Hazardous Materials B107*, 2004: 131–143.
9. Li Min, Xiang Jun, Hu Song, Sun Lu-Shi, Su Sheng, Li Pei-Sheng, Sun Xue-Xin: Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator. *Fuel*, 83, 2004: 1397–1405.
10. Lin K.L.: Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of Hazardous Materials B137*, 2006: 1810–1816.
11. Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Poborska-Młynarska K.: Przegląd światowych koncepcji składowania odpadów niebezpiecznych w wyrobiskach podziemnych. Materiały Szkoły gospodarki Odpadami, Rytro. AGH, PAN, UTEX, Kraków 2000: 185–197.
12. Qian, G., Cao, Y., Chui, P., Tay, J.: Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge. *Journal of Hazardous Materials B129*, 2006: 274–281.

13. Quina M.J., Bordado J.C., Quinta-Ferreira R.M.: Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. *Waste Management*, 28: 2008: 2097–2121.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jaki należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984).
15. Sabbas T., Poletini A., Pomi R., Astrup T., Hjelmar O., Mostbauer P., Cappai G., Magel G., Salhofer S., Speiser C., Heuss-Assbichler S., Klein R., Lechner P.: Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Management*, 23, 2003: 61–88.
16. Sakai S., Hiraoka M.: Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes. *Waste Management* 20, 2000: 249–258.
17. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz.U. Nr 62 poz. 628 z późn. zm.).
18. Yang G., Tsai C.: A study on heavy metal extractability and subsequent recovery by electrolysis for a municipal incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 58, 1998: 103–120.

MANUFACTURE OF ARTIFICIAL AGGREGATES USING FINE-GRAINED HAZARDOUS WASTES

Abstract

Fine-grained solid residues (fly ashes and bottom ashes) are formed as a result of thermal treatment of wastes. Most of them are landfill disposed. Thus, to reuse them, artificial aggregates have been tried to be produced by granulation. The aim of this paper is to present results of selected research chemical and physical properties of such artificial aggregates, compression strength of concrete and influence of water environment.

Key words: thermal treatment of wastes, fly ashes, granulation, artificial aggregates.