

CHEMICKÁ STABILIZACE NEBEZPEČNÝCH SLOŽEK V PRŮMYSLOVÝCH ODPADECH

ZDENĚK KAFKA a JOSEF VOŠICKÝ

*Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-
-technologická, Technická 5, 166 28, Praha 6
e-mail: Zdenek.Kafka@vscht.cz*

Došlo dne 7.IV. 1998

Obsah

1. Úvod
2. Základní pojmy
3. Solidifikační technologie
4. Pojiva používaná při solidifikaci odpadů
5. Hodnocení vlastností produktů vzniklých solidifikací
6. Přednosti a nevýhody solidifikace odpadů
7. Závěr

1. Úvod

Efektivní způsoby zneškodňování odpadů se v současné době stávají prioritní otázkou ekonomickou i ekologickou. Používané technologie patří k nejdynamičtěji se rozvíjejícím odvětvím národního hospodářství a vývoj v této oblasti je stimulován zejména stále se zvyšujícími požadavky v oblasti ochrany životního prostředí¹. Jednou z progresivních metod fyzikálně-chemické úpravy odpadů je jejich stabilizace, která může výrazně přispět k efektivnosti ukládání odpadů na skládky^{2,3}. Perspektivní se rovněž jeví využití produktů vznikajících při tomto procesu k přípravě různých polotovarů využitelných např. ve stavebnictví⁴.

2. Základní pojmy

Základním kritériem skládkovatelnosti odpadů je jejich vyluhovatelnost, která se dá u některých nebezpečných odpadů snížit úpravou fyzikálních a chemických vlastností. Pro úpravy tohoto typu se užívá termín stabilizace⁵. Jedná se o účelovou chemickou reakci, při které dochází k přemě-

ně na nerozpustný produkt a tudíž ke snížení vyluhovatelnosti jednotlivých složek odpadů, nebo jejich zachycení na vhodný sorbent. Jedná se tedy o procesy, při kterých se přítomné kontaminanty přeměňují na méně rozpustné a tudíž méně pohyblivé formy, přičemž fyzikální podstata odpadů se nemusí měnit.

Pod pojmem solidifikace se obecně označuje přeměna sypkého nebo kapalného odpadu na pevný materiál. Solidifikační procesy jsou charakteristické zmenšením povrchu odpadu, ale obsah nebezpečných látek se přitom nesníží. Dochází k vytvoření bariéry mezi částicemi odpadu a prostředím a kontaminanty se chemicky vážou na matici tvořenou anorganickou nebo organickou inertní látkou. Jedná se tedy o proces, kdy se ze stabilizovaných odpadů tvoří pevný monolitický blok s minimální vyluhovatelností a mechanickými vlastnostmi zajišťujícími dobrou manipulovatelnost a mechanickou únosnost pro uložení ve více vrstvách. V odborné literatuře⁶ se pro obě popsané úpravy odpadů používá společný termín „stabilization/solidification“ označovaný někdy jako technologie S/S.

Fixace je solidifikace, kdy malé částičky odpadu (molekuly nebo atomy) reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s nimi vytvářejí směsi. V odborné literatuře⁷ se za solidifikaci vždy považuje solidifikace s chemickou fixací (SCF).

Enkapsulace je solidifikace, kdy složky odpadu nejsou schopny vytvářet sloučeniny nebo se mísit se solidifikujícím médiem, ale médium obaluje částičky odpadu a tím je izoluje od životního prostředí⁸.

3. Solidifikační technologie

Solidifikační technologie⁹ slouží k imobilizaci tzv. konečných odpadů (po recyklaci, tepelné nebo chemické úpravě) zpravidla po značné redukci jejich objemu. U nás byly vyvinuty tři základní druhy technologií, které lze použít pro zpracování odpadů - cementace, bitumenace a vitrifikace. Zatímco cementace je založena na fixaci odpadů do silikátové matrice a je vhodná pro anorganické odpady, do bitumenu lze po předchozím odvodnění fixovat jak anorganické, tak i organické odpady, pokud odolávají

teplotě roztaveného bitumenu. Při vitifikaci se odpad vytváří se sklotvornými látkami, např. s odpadovým sklem a vzniklá fritta se dá využít např. ve stavebnictví.

4. Pojiva používaná při **solidifikaci**

Při solidifikačních procesech se používají jak anorganická tak i organická pojiva, případně jejich kombinace.

Z anorganických pojiv se často využívají hydraulická pojiva, která po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou. Do této skupiny patří látky na bázi cementu, jako jsou portlandské a struskoportlandské cementy, struskové cementy s vysokými **sorpčními** vlastnostmi a speciální rychlovažné cementy. Cement je běžný stavební materiál, míchací zařízení se běžně vyrábí a celý proces je levný, zejména ve srovnání s jinými způsoby zneškodňování náročnými na energii (např. spalování). Nevýhodou je citlivost na přítomnost nečistot ve vysoké koncentraci, poréznost vzniklých produktů a nárůst objemu odpadu v důsledku přídavku pojiva. Pevná matrice vzniká v důsledku hydratace hlavních krystalických složek portlandského cementu - dikalcium- a trikalciumpřemísčitelů. Potřebná voda je přítomná buď v samotném odpadu nebo se přidává zvlášť. Při tuhnutí, které začíná po kontaktu cementu s vodou, se zvyšuje pH, zmenšuje měrný povrch a mění se některé další chemické vlastnosti směsi.

Z nehydraulických pojiv, která tuhnou pouze na vzduchu, se nejčastěji používá jemné bílé vápno a bílý vápenný hydrát. Hydroxid vápenatý, přítomný ve vznikající tuhé látce po homogenizaci odpadu s uvedeným materiálem, je působením oxidu uhličitého převeden na nerozpustný uhličitán vápenatý.

Puzzolanová pojiva s vysokým obsahem **sklotvorného** materiálu (oxid křemičitý, někdy ve směsi s oxidem hlinitým) netuhnou samovolně, ale pouze s přídavkem dalších látek, např. cementem nebo sádrou, které tvoří tuhnoucí hydrokřemičitany a hydrohlinítokřemičitany vápenaté.

V současné době se často využívají vzájemné kombinace různých typů pojiv pro solidifikaci tekutých odpadů, kalů, znečištěných půd, filtračních koláčů a popílků^{10,12}.

Portlandský cement ve směsi s popílkem byl použit pro solidifikaci zemin znečištěných sloučeninami barya a kadmia a některými typy organických sloučenin, jako jsou chlorované uhlovodíky nebo aromáty¹³. Pro imobilizaci arsenu, berylia, chromu, olova a zinku obsažených v nízkých koncentracích byl použit popel s obsahem oxidu, siřičitanu a síranu vápenatého a popílek s vodou¹⁴. Port-

landským cementem byly také stabilizovány různé typy kalů z elektráren, koželužen a keramických závodů¹⁵.

Při solidifikaci půd obsahujících olovo bylo zjištěno, že nahrazením fosforečnanu sodného fosforečnanem vápenatým jako aditiva k cementu došlo k výraznému zlepšení imobilizace tohoto kovu¹⁶. Směs cementu s vápnem a vysokopecní strusky byla použita pro solidifikaci průmyslových odpadů s vysokým obsahem arsenu¹⁷. Pro optimalizaci tohoto procesu bylo připraveno deset různých vzorků lišících se množstvím a kombinací jednotlivých složek. Testy prokázaly, že koncentrace arsenu ve vyluhu závisí vedle hodnoty pH i na obsahu vápníku v důsledku tvorby málo rozpustné vápenaté soli. Bylo zjištěno, že zvýšení množství vápníku snižuje vyluhovatelnost arsenu a další přídavek vápna je účinnější než přídavek cementu.

Pro zlepšení vlastností vznikajících produktů se k cementu přidávají různé typy aditiv. Přídavkem bentonitu s obsahem sodíku se docílí adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů a přídavek křemičitého prachu zase zvyšuje pevnost v tlaku vzniklého solidifikátu a snižuje jeho propustnost¹⁸. Vyluhovatelnost je pak mnohem nižší než při použití samotného portlandského cementu a v případě těžkých kovů se jedná až o 70 %. Dalším poměrně často používaným aditivem je hydroxid hlinitý^{19,20}. Pro zneškodňování vod ze zpracování uranové rudy je vhodné míchat cement kromě s popílkem nebo kalem také např. s oxidem, síranem nebo uhličitánem vápenatým²¹⁻²².

Jako praktické příklady stabilizace nebezpečných odpadů lze uvést postupy využívané u některých firem nebo společností.

Hlavními solidifikačními komponentami, které využívá firma Bio-Geo-Eko pro snižování nebezpečnosti odpadů s obsahem těžkých kovů, jsou hydraulické maltoviny (cement) a roztoky alkalických křemičitanů (vodní sklo). Jako přísady se mohou dále používat popílek, struska, vápno, sádra a různé sorbenty. Uvedená metoda byla využita pro solidifikaci galvanických kalů, olovnatého neutralizačního kalu a rafinačního kalu z výroby chloridu zinečnatého²³.

Od r. 1989 je u firmy KTV provozována rakouská technologie, která využívá jako solidifikační činidlo aktivní oxid vápenatý. Při reakci dochází k adsorpci uhlovodíkové složky a vzniká poměrně stabilní obtížně rozpustná látka obsahující hydroxid vápenatý²⁴.

V nejpokročilejším stádiu z hlediska právní úpravy i vhodných technologií je stabilizace odpadů ve Francii. Společnost SARP Industries Group se zabývá chemickou stabilizací popele z vysokoteplotního spalování nebezpečných organických odpadů a anorganických chemických

zbytků (filtračních koláčů) obsahujících těžké kovy. V procesu Ecofix, který tato společnost vyvinula, slouží jako hydraulické pojivo popílky a výsledný produkt má charakter tzv. římského cementu. Potenciál vyluhování kovových iontů u tohoto tuhého, nepropustného a chemicky stabilního materiálu, který je nazýván konečným zbytkem, je podstatně snížen²⁵.

Aplikace organických pojiv je obvykle omezena na speciální typy odpadů, které se obtížně zneškodňují chemicky nebo na solidifikaci odpadů radioaktivních. Mezi nejčastěji používaná pojiva patří bitumenové (asfaltové) živice, kamenouhelné dehty, polyestery, polyolefiny, epoxidy a některé termoplasty. Porovnáním vlastností produktů vzniklých solidifikací nebezpečných odpadů za použití pojiva na bázi isokyanátů s produkty, kdy byl jako pojivo použit klasický portlandský cement bylo zjištěno, že vyluhovatelnost anorganických kontaminantů je v případě použití isokyanátů nižší^{26,27}. Výhodou je možnost chemické fixace, nízký stupeň permeability, vysoká hydrolytická stabilita, odolnost vůči biodegradaci, změnám teploty a počasí, necitlivost ke změnám pH a vynikající mechanické a strukturální vlastnosti vzniklého produktu.

Jako kombinace anorganických a organických pojiv se nejčastěji používají polyuretan s cementem, polymerní gely s křemičitany, vápnem a cementem a křemelina s cementem a polystyrenem.

5. Hodnocení vlastností produktů vzniklých solidifikací

Pro posouzení účinnosti solidifikace byla navržena řada analytických metod²⁸, které umožňují upravený odpad charakterizovat a předpovídat jeho chování při následném skládkování, případně jiném využití.

Z fyzikálních testů jsou důležité zkoušky pevnosti, při kterých se zjišťuje, jak bude solidifikát snášet mechanické namáhání způsobené přetížením nebo zemními pracemi v místě uložení. Korelace mezi pevností solidifikátu a stupněm stabilizace kontaminantů nebyla zjištěna, avšak obecně vyšší pevnost poskytuje lepší fyzikální bariéry kontaminantům.

Test trvanlivosti hodnotí schopnost materiálu vydržet střídání vnějších vlivů, jako je mráz a tání nebo vlhnutí a vysychání. Ztráta hmotnosti nebo počet těchto cyklů, které materiál vydrží bez poškození, pak svědčí o jeho fyzikální stabilitě.

Jednou z často testovaných vlastností je propustnost vo-

dy, která se u solidifikátů pohybuje v rozmezí 10^{-4} – 10^{-8} cm.s⁻¹. Hodnota požadovaná pro odpady ukládané pod zem by měla být nižší než 10^{-5} . Pokud kontaminanty přítomné v odpadu přecházejí do vody nesnadno, není vysoká propustnost vody zásadní problémem²⁹.

Nejdůležitější součástí analytických metod tvoří vyluhovací zkoušky. Tyto testy jsou založené na extrakčních procesech a určují „schopnost“ solidifikovaných odpadů uvolňovat kontaminanty do prostředí. Jejich podstatou je vystavení odpadu působení loužicího média a po zvoleném časovém intervalu následné určení obsahu kontaminantů v tomto médiu. Typ použitého loužicího média, počet extrakčních cyklů a doba loužení se liší podle zvolené metody, které se dělí do čtyř základních skupin: jednorázové, statické, dynamické a modifikované.

Při jednorázových vyluhovacích testech jsou vzorky podrobeny jednomu extrakčnímu cyklu a vzájemně se od sebe liší dobou jeho trvání a použitým loužicím médiem. Mezi nejčastěji používaná média patří destilovaná, resp. deionizovaná voda, roztok kyseliny octové a vodné roztoky směsi kyselin sírové a dusičné, které mají simulovat působení kyselého deště. Tyto testy mohou být aplikovány jak na původní, tak na upravený odpad. Výsledky jednotlivých testů mohou být značně odlišné a to především díky rozdílným hodnotám pH, které se používají pro stanovení. Obecně se vyznačují nízkou vypovídací schopností a neměly by být v žádném případě použity pro prognózy dlouhodobé stability solidifikátu. Proto se doporučuje kombinovat je s dalšími testy.

V statických testech jsou vzorky solidifikátu ponořeny do loužicího média a odběry pro analýzu se provádějí ve stanovených časových intervalech, zpravidla několikrát během jednoho roku a pokračuje se v nich obvykle ve dvanactiměsíčních intervalech. Tyto testy lze aplikovat v případech, kdy je odpad trvale vystaven kontaktu s podzemní vodou a jejich cílem je odhad dlouhodobé odolnosti materiálu.

Dynamické testy se snaží napodobit podmínky, kdy jsou solidifikáty trvale omývány proudící kapalinou. Loužicí roztoky jsou obnovovány v různých časových sekvencích, původní loužicí roztok je nahrazován stále novým a tím je docíleno vysokého koncentračního gradientu.

Mezi modifikované testy patří např. sekvenční chemická extrakce určená pro odhad tlumicí kapacity, která využívá opakované extrakce se vzrůstající kyselostí vyluhovacích roztoků.

Z instrumentálních metod se k objasnění vnitřní struktury tuhých solidifikovaných odpadů (tj. k identifikaci ato-

mů a jednotlivých funkčních skupin) a ke studiu fyzikálně chemických dějů, ke kterým dochází v průběhu stabilizace a zpevňování, využívá nukleární magnetická rezonance (NMR). Často se aplikuje na odpady upravované cementací, protože pomáhá ověřit stupeň polymerace vazeb Si–O.

Při posuzování kvality povrchu solidifikovaných těles lze využít rastrovací metodu elektronové mikroskopie (SEM), zatímco transmisní (TEM) a rastrovací transmisní (STEM) metody umožňují zaznamenat morfologii materiální s rozlišením menším než 0,5 nm.

Data získaná rentgenovou difrakcí poskytují informace o struktuře látky a její krystalografii.

Aplikace biologických testů umožňuje posoudit potenciální toxicitu solidifikačního pojiva a zhodnotit biodegradabilitu matrice zpevněného odpadu. Případná destrukce by totiž mohla způsobit průnik kontaminantů do okolí. Výsledky těchto testů vypovídají o dlouhodobé stálosti zpracovaného materiálu a definují pokles stability pojiva. Často se využívají pro organická pojiva jako jsou plasty a asfalty. V případě anorganických pojiv, která nepodléhají biologickému rozkladu a jejich nasazení je aktuální pouze tehdy, když samotný odpad obsahuje určité procento organických látek, je jejich využití omezené. Dalším možným využitím je stanovení akutní toxicity výluhů ze solidifikovaných těles. Biotesty jsou voleny tak, aby indikátorovými organismy byli zástupci druhů žijících ve vodním ekosystému. Zahrnují testy na rybách, perloočkách a zelených řasách. V poslední době byly také uvedeny do praxe bakteriální bioluminiscenční testy toxicity (BBTT). Biotesty nemohou v žádném případě nahradit klasické postupy používané v analytické chemii, ale přesto lze na jejich základě velmi dobře odhadnout potenciální toxicitu pro životní prostředí.

6. Přednosti a nevýhody solidifikace odpadů

Solidifikační technologie představují jednu z možností zneškodňování nebezpečných odpadů. Vedle zvýšení bezpečnosti takto upravených odpadů lze výrazným způsobem snížit množství odpadů ukládaných na skládky vyšších skupin a současně tak omezit nutnost výstavby skládek nových. Produkt získaný ve formě snadno manipulovatelné s mechanickými vlastnostmi zajišťujícími bezpečný převoz a dobrou mechanickou únosnost lze uložit ve více vrstvách na běžnějších a tudíž i levnějších skládkách.

Mezi hlavní nevýhody patří značné finanční náklady na budování nových skládek, pravděpodobnost výskytu závad

těsnících prvků skládky, ovlivnění procesů tuhnutí a tvrdnutí maltovinových pojiv solemi a sloučeninami, které se zejména v průmyslových odpadech často vyskytují, a uvolňování škodlivin do okolního prostředí při styku odpadu s vodou v případě rozpadu tělesa skládky. Dostatečné zkušenosti rovněž nejsou se solidifikací odpadů obsahujících značné množství organických podílů, jejichž solidifikáty jsou podstatně méně stabilní než v případě odpadů anorganických³⁰.

7. Závěr

Solidifikaci odpadů nelze považovat za alternativu skládkování, ale za mezní řešení otázky nakládání s odpady, kdy již byly vyčerpány možnosti jejich využití jako suroviny v jiných odvětvích, případně jejich chemického přepracování nebo zhodnocení některé ze složek odpadu. Je to způsob pro imobilizaci tzv. konečných odpadů zpravidla po značné redukci jejich původního objemu. Umožňuje bezpečnější uložení zbytkových odpadů po jejich zneškodnění tepelnými, biologickými nebo chemickými procesy při sníženém riziku kontaminace vod a půdy škodlivými výluhy. Aplikace tohoto progresivního postupu může výrazně přispět k prodloužení životnosti současných skládek a ke zvýšení ochrany životního prostředí.

Tato práce vznikla za finanční podpory GAČR v rámci projektu č. 104/97/0127.

LITERATURA

1. Manahan S. E.: *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Boston 1991.
2. Bishop P. L.: *Landfill Tomorrow - Bioreactors of Storage*. Imperial College Centre for Environmental Control & Waste Management, London 1993.
3. Sebök T.: *Odpady* 6-7, 49 (1994).
4. Vaněk V.: *Odpady* 5, 26(1994).
5. Barth E. F.: *J. Hazard. Mat.* 24, 103 (1990).
6. Means J. L., Smith L. A., Nehring K. W., Brauning S. E., Gavaskar A. R., Sass B. M., Wiles C. C., Mashini C. I.: *Application of Stabilisation/Solidification to Waste Material*. Lewis Publishers 1995.
7. Conner J. R.: *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste*. Van Nostrand Reinhold, New York 1990.

8. Kuraš M. a kol.: *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. ČEÚ /VŠCHT Praha 1994.
9. Alexa J.: *Odpady 1*, 7 (1993).
10. Conner J. R.: *Environ. Sci. Pollut. Control Ser.* 6, 81 (1994); *Chem. Abstr.* 121, 90576 (1994).
11. Mc Kay M., Emery J.: *Cem. Ind. Sol. Waste Management* 7, 135 (1992).
12. Abe Y.: *PPM* 25, 18 (1994); *Chem. Abstr.* 121, 16233 (1994).
13. Kappler R. H., Brannigan J.: *Proc. Annu. Meet. - Air Waste Manage. Assoc.* 87, 1 (1994); *Chem. Abstr.* 124, 36640 (1996).
14. Vempati R. K., Mollah Y. A., Chintlala A. K., Cocke D. L., Beegly J. H.: *Waste Manage.* 75, 433 (1995).
15. Balzano S., de Angelis G., de Poli F.: *Cem. Ind. Sol. Waste Manage.* 1, 189 (1992).
16. Hines L. A.: *Environ. Test. Anal., USA*, 1993; *Chem. Abstr.* 118, 219015 (1993).
17. Dutre V., Vandecasteele C.: *Waste Manage.* 16, 625 (1997).
18. Jun K. S., Shin H. S., Shin E. B.: *Proc. ISWA Int. Congr. Exhib.*, 7 th, 1, 1/283-1/290; *Chem. Abstr.* 727, 166130 (1997).
19. Ecker M.: DE 19607081 (1997); *Chem. Abstr.* 727, 238584 (1997).
20. Uejima K., Funahashi T., Hara K., Nomura T.: JP 09019673 (1997); *Chem. Abstr.* 126, 216138 (1996).
21. Křepelka J., Kapr V., Kadlec J., Vrba J., Prášek K., Novotný J.: DE 19600212 (1996); *Chem. Abstr.* 726, 64714 (1996).
22. Braun G., Schroerer K.: DE 19538839 (1997); *Chem. Abstr.* 727, 8646 (1997).
23. Charvát I.: *Solidifikace odpadů*. VŠCHT, VÚSTE-APIS, Praha 1995.
24. Konrád V.: *Akutní ekologické otázky: Fyzikálně chemická úprava odpadů*. BIJO s.r.o., Praha 1993.
25. Pichat J.: *Solidifikace odpadů*. VŠCHT, VÚSTE-APIS, Praha 1995.
26. Sendejarevič V., Sendejarevič A., Kitanowski K., Klemoner D., Frisch K. C., Olowokere D.: *Polyurethans World Congr. Proc.* 129 (1993); *Chem. Abstr.* 727, 212142 (1994).
27. Sendejarevič V., Sendejarevič A., Colaco N., Snellen E., Klempner D., Frisch K. C.: *UTECH Asia '95, Technol. Means Bus.*, 45 (1995); *Chem. Abstr.* 726, 242205 (1996).
28. Kafka Z., Švadlenka J.: *Odpady 10*, 20 (1997).
29. U. S. Environmental Protection Agency. *Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes: Physical Tests, Chemical Testing Procedures, Technology Screening and Field Activities*. EPA /625/6-89/022, 1989.
30. Freeman H. M.: *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. McGraw-Hill Company, New York 1989.

Z. Kafka and J. Vošický (Institute of Environmental Protection Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): Chemical Stabilization of Dangerous Components in Industrial Wastes

The review discusses physicochemical treatment of wastes, in particular those exhibiting toxic character, leading to the prevention of noxious substances to be leached into environmental media. Further a survey is presented of various types of building agents and of solidification technologies serving to the immobilization of wastes before their permanent storing in the dumps, or if need be, their use as building materials. For evaluating the properties of products resulting from these treatments a number of tests is used enabling an assessment of the efficiency of the above processes and some instrumental methods serving for the elucidation of their internal structure if necessary.