

THE EFFECT OF AGEING AND STRESS TO CHANGE OF SELECTED SOLIDIFICATE PROPERTIES

VLIV ZRÁNÍ A NAMÁHÁNÍ SOLIDIFIKÁTŮ NA ZMĚNY JEJICH VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ

Jiří Hendrych¹⁾, Radka Novotná¹⁾, Jiří Kroužek¹⁾, Daniel Randula¹⁾, Pavel Špaček²⁾

*1) Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology,
Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic, e-mail: Jiri.Hendrych@vscht.cz*

*2) CHEMCOMEX Praha a.s., Elišky Přemyslovny 379, 156 00 Praha 5, Czech Republic,
e-mail: spacek@chemcomex.cz*

Abstract:

On the solidificate specimens the changes of selected properties were tested after their exposure to various stress conditions, such as a certain number of cycles of freezing/thawing under dry and wet conditions, storage for some time in the liquid phase or leaching under acid conditions.

Keywords:

Stabilization, solidification, waste, binder, ageing, stress, properties

Abstrakt:

Na zkušebních tělesech solidifikátů byly testovány změny jejich vybraných vlastností po vystavení různým podmínkám simulujícím namáhání materiálu, např. určitému počtu cyklů zmrazení/rozmrazení v suchém a vlhkém stavu, uložení na určitou dobu do kapalné fáze nebo vyluhování kyselým vyluhovacím médiem.

Klíčová slova:

Stabilizace, solidifikace, odpad, pojivo, zrání, namáhání, vlastnosti

Úvod

Stabilizace/solidifikace odpadů (S/S) zahrnuje fyzikálně - chemické procesy, při kterých dochází k přeměně odpadních materiálů na nerozpustné produkty s omezenou vyluhovatelností a dobrými mechanickými vlastnostmi. Přeměny odpadů je při klasické metodě stabilizace/solidifikace docíleno přidávkem vhodného pojiva. Tato technologie je používána tam, kde je potřeba zabránit přenosu znečišťujících látek z odpadů do prostředí, zlepšit manipulační vlastnosti odpadů, zmenšit plochu odpadu, přes kterou mohou kontaminanty přecházet do prostředí (Means et al., 1995; Kuraš a kol. 2008).

Řešená problematika

Při uplatnění procesu stabilizace/solidifikace na různé typy odpadů a následného uložení na skládkách odpadů či využití k různému účelu, je žádoucí věnovat pozornost vlastnostem vznikajících matric nejenom z hlediska současné kvality materiálu, která je určující pro možnost nakládání s předmětným materiálem podle platné legislativy a potřeby, ale rovněž z hlediska různých vlivů (ITRC, 2011), které mohou v souvislosti s jeho přítomností přijít v úvahu, ať již se jedná o vliv fyzikální, chemický, či fyzikálně-chemický.

Stabilizát/solidifikát určený k uložení na skládku odpadu je testován minimálně podle požadavků vyhlášky č. 294/2005 Sb., která předepisuje výluhovou zkoušku podle normované metodiky ČSN EN 12457-4. Tato metodika vystihuje chování materiálu při jeho loužení za daných podmínek, avšak z hlediska možných změn chování stabilizátu/solidifikátu v čase, při jeho zátěži prostřednictvím povětrnostních podmínek nebo při styku s agresivním prostředím nepostihuje a je tedy velmi vhodné testovat vlastnosti předmětného materiálu také podle jiných metodik, z nichž některé vyplývají z logiky této problematiky, některé mají v zahraničí charakter standardních postupů či norem a některé jsou zatím pouze předmětem testů prováděným v rámci výzkumu.

V některých zemích je kromě různých vyluhovacích charakteristik pro stabilizát/solidifikát stanovena rovněž minimální pevnostní charakteristika, kterou musí daný materiál splňovat.

Ve světle výše uvedených skutečností, dostupných literárních pramenů a normovaných či standardních postupů a s uvážením dostupných experimentálních možností lze provést užší výběr vyluhovacích postupů a podmínek nakládání se stabilizátem/solidifikátem v období jeho zrání/namáhání, vedoucích k podrobnější představě o jeho chování při jeho různém zatěžování, stárnutí, vystavení cyklům sucha/vlhka, chladu/tepla, uložení v zavodněném prostředí atd. a při různých podmínkách při testech mobilizovatelnosti sledovaných komponent přítomných v materiálu - statické, dynamické vyluhovací zkoušky, vyluhování materiálu různé granulometrie či monolitu, nastavení různé agresivity vyluhovacího média a jeho obnovy atd.

Je však nutné uvést, že testy specifické pro simulaci namáhání solidifikátů nemají většinou charakter normované metodiky, ve valné většině případů výzkumné týmy volí vlastní postup a podmínky této procedury (Srivastava et al., 2008).

Je zřejmé, že vyluhovatelnost komponent a pevnostní charakteristiky materiálu do jisté míry souvisejí a je tedy žádoucí sledovat vlastnosti obou těchto charakteristik. Při prováděných experimentech byly zpracovány různé odpady charakteru pevného odpadu, odvodněného kalu, neodvodněného kalu a zahuštěného kapalného odpadu. Použitá pojiva byla jednosložková a zejména pak vícesložková, komerčně dostupná i experimentálně připravená a ověřená pojiva, kde byla část relativně nákladných pojiv nahrazena vedlejšími produkty nižší užitné hodnoty. Byla tedy získána poměrně velká skupina stabilizátů/solidifikátů, na které byly aplikovány různé postupy jejich namáhání resp. loužení za odlišných podmínek.

Výčet zjištěných vlastností je nad rámec tohoto příspěvku, na příkladech budou uvedeny některé experimentální poznatky a specifikace použitých metod.

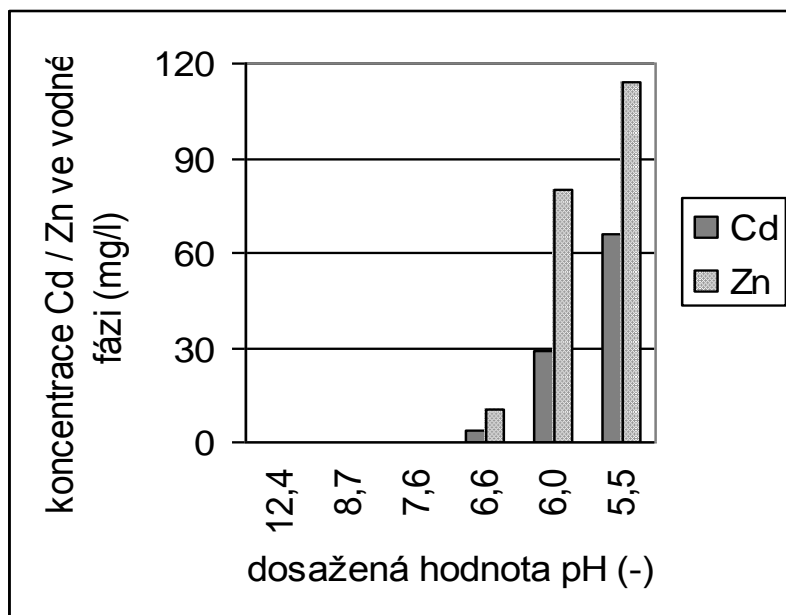
Stručné přiblížení užitých postupů a nakládání s tělesy stabilizátu/solidifikátu je následující:

- zrání za laboratorních podmínek 2 týdny, 4 týdny, 6 měsíců;
- vystavení zkušebních těles 18 cyklům zmrazení/rozmrazení (zmrazení při -24°C /rozmrazení za laboratorní teploty/ohřev na 40°C , doba zdržení při každé teplotě minimálně 12 hodin);
- ovlhčení zkušebních těles způsobem samovolného vzlínání destilované vody do tělesa a následné těsné uzavření do PE sáčku;
- uložení zkušebních těles do destilované vody/vody okyselené kyselinou dusičnou na počáteční hodnotu pH 3 po dobu 2 týdnů;
- výluhová zkouška pro materiál se zrnitostí menší než 10 mm (ČSN EN 12457-4, 2003);
- výluhová zkouška pro monolity (CEN/TS 15862, 2012);
- vystavení materiálu agresivnímu loužicímu médiu roztoku kyseliny dusičné, přičemž hodnota pH kapalné fáze nad vyluhovaným materiálem se po předepsané době ustálí a rovnoměrně se pokryje interval hodnot pH 4-12 (CEN/TS 14429, 2005);
- stanovení pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu (ČSN EN 196-1, 2005);

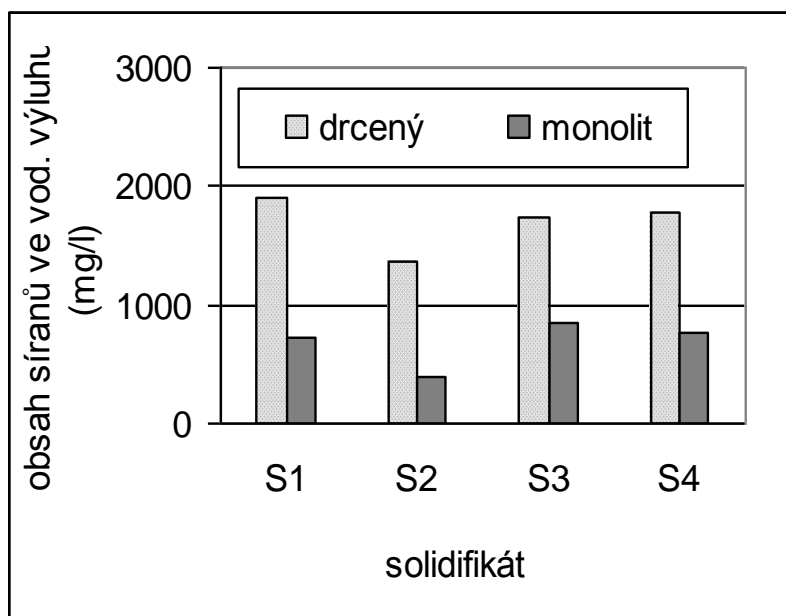
Z hlediska časové stability různých solidifikátů lze pozorovat odlišné trendy pro různé uplatněné receptury. Například u materiálů, kde bylo ve směsném pojivu využito přídatku popílku, docházelo ke zvyšování pevnosti zkušebních těles v čase zřejmě v důsledku toho, že popílkové směsi v porovnání s cementem vykazují pomalejší proces hydratace. U těles, u kterých docházelo k tvorbě produktů tuhnutí, které při krystalizaci zvětšují objem (např. ettringitu), docházelo po delší době k výraznému poklesu pevnosti těles a zhoršení výluhových charakteristik a někdy až k samovolnému rozpraskávání.

Vystavení materiálu solidifikátu loužicímu médiu se zvyšující se aciditou mělo za následek částečnou postupnou degradaci matrice a podle očekávání uvolňování zejména těžkých kovů, které byly zastoupeny v solidifikovaném odpadu, do vodné fáze. Na obr. 1 je uveden příklad uvolňování Cd a Zn ze solidifikovaného kalu s obsahem těžkých kovů v různě agresivním prostředí.

Vyluhování materiálu odpovídajících si solidifikátů ve formě monolitu a dezintegrováných těles přineslo vždy příznivější výsledky pro monolity, neboť v případě dezintegrováných těles je zpřístupněn větší povrch vyluhovacímu médiu a rovněž v případě výskytu drobné nehomogenity tělesa ve smyslu nedokonalého rozmíchání odpadu a pojiva v pastě solidifikátu může při dezintegraci způsobit její přímé obnažení a tedy dostupnost vyluhovacímu médiu, zatímco v případě monolitu jsou tyto případné nehomogenity uzavřeny uvnitř testovaného materiálu. Na obr. 2 je uveden příklad uvolňování síranů ze solidifikátu pro drcený materiál a monolit.



Obr. 1: Závislost koncentrace Cd/Zn na dosažené hodnotě pH loužícího média solidifikátu obsahujícího kal s těžkými kovy



Obr. 2: Porovnání obsahu síranů ve výluhu solidifikátu drceného a monolitického pro různé solidifikáty

Vliv namáhání stabilizátů/solidifikátů při jejich opakovaném zmrazování a zahřívání se lišil pro různé testované receptury, v některých případech došlo k praskání těles a zhoršení jejich vlastností oproti tělesům, která nebyla tomuto vlivu vystavena. Při obdobném namáhání těles solidifikátů předem ovlhčených mnohdy ke zhoršení vlastností nedošlo, neboť mohla být tělesa dále zpevňována dodatečně probíhající hydratací. Na druhou stranu ale byly vytipovány solidifikáty, kde již po několika krocích změny teploty začalo docházet k rozsáhlé destrukci zkušebních těles vlivem tvorby ledových krystalů. Při ponoření zkušebních těles do destilované vody/okyselené destilované vody opět lze konstatovat, že tento proces ovlivnil stabilizáty/solidifikáty různým způsobem v případě různých receptur.

Závěr

V práci bylo sledováno chování stabilizátů/solidifikátů připravených podle ověřených receptur ze širšího pohledu, který zahrnuje stárnutí a různé způsoby namáhání tohoto materiálu, což je podstatné z hlediska dlouhodobé stability odpadů zpracovaných metodou stabilizace/solidifikace a tím omezení souvisejících rizik. Jednotlivé zkoumané vlivy se uplatnily do různé míry u různých solidifikátů v závislosti na konkrétních recepturách a zjištěné výstupy nelze zobecňovat.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu „Aplikace moderních postupů a materiálů při stabilizaci odpadů“ (TAČR - TA02021344).

Literatura:

CEN/TS 15862. 2012. Characterisation of waste - Compliance leaching test - One stage batch leaching test for monoliths at fixed liquid to surface area ratio (L/A) for test portions with fixed minimum dimensions. CEN - European Committee for Standardization.

CEN/TS 14429. 2005. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition. CEN - European Committee for Standardization.

ČSN EN 12457-4. 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Český normalizační institut.

ČSN EN 196-1. 2005. Metody zkoušení cementu – část 1: Stanovení pevnosti. Český normalizační institut.

ITRC. 2011. Development of Performance Specifications for Solidification/Stabilization. Washington.

Kuraš M., Dirner V., Slivka V., Březina M. 2008. Odpadové hospodářství. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim.

Means J. L. et al. 1995. The Application of solidification/Stabilization to waste materials. CRC Press, Boca Raton.

Srivastava S. et al. 2008. Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash. Journal of Hazardous Materials 153, pp. 1103-1109.