

РЕЦИКЛАЖА И ОДРЖИВИ РАЗВОЈ
UDK 502.174:666.92/.94
Научни рад

Технички факултет у Бору – Универзитет у Београду, В.Ј. 12, 19210 Бор, Србија
Катедра за минералне и рециклажне технологије
Тел. +381 30 424 555, 424 556, Фак. +381 30 421 078

**ТЕСТОВИ ИЗЛУЖИВАЊА КАО ПРОЦЕНА БЕЗБЕДНОСТИ ОДЛАГАЊА
СОЛИДИФИКОВАНОГ/СТАБИЛИЗОВАНОГ ОТПАДА**

**LEACHING TESTS AS A SAFETY ASSESSMENT OF
SOLIDIFICATED/STABILIZED WASTE DISPOSAL**

**Милена Далмација^{1#}, Ђурђа Керкез¹, Срђан Рончевић¹, Божо Далмација¹,
Елвира Карловић¹, Љиљана Рајић¹, Миљана Прица²**

¹Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 3,
21000 Нови Сад, Србија

²Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6,
21000 Нови Сад, Србија

ИЗВОД

Циљ овог рада је био да се различитим тестовима излуживања утврди могућност коришћења креча и цемента за стабилизацију/солидификацију седимента загађеног оловом и кадмијумом. Највећи део отпадних материјала који се депонују није безбедан по животну средину и није геохемијски стабилан. Тестови излуживања се употребљавају широм света да би се одредила концентрација контаминаната који су присутни у С/С отпаду и њихова вероватна мобилност. У раду је као опасан отпад, коришћен седимент загађен оловом и кадмијумом (1217 mgkg^{-1} и $25,5 \text{ mgkg}^{-1}$ респективно), који као такав представља изузетан ризик по животну средину и спада у четврту, последњу класу квалитета по холандској класификацији. Одабрани тестови излуживања показали су да се креч и цемент могу ефикасно употребљавати за имобилизацију ових метала у контаминираним седиментима.

Кључне речи: тестови излуживања, седимент, креч, цемент

ABSTRACT

The aim of this study was to determine the possibility of using lime and cement for solidification/stabilization of lead and cadmium contaminated sediment by using various leaching tests. Most of the waste material is not safe for the environment is not geochemically stable. Leaching tests are used worldwide to determine the concentration of contaminants present in the S/S wastes and their mobility. In this study as a hazardous waste was used sediment contaminated with lead and cadmium (1217 mgkg^{-1} and 25.5 mgkg^{-1} , respectively), which as such, represents an exceptional risk to the environment and belongs to the fourth, the last class quality in the Dutch classification. Selected leaching tests showed that lime and cement can be effectively used for immobilization of metals in contaminated sediments.

Key words: leaching tests, sediment, lime, cement

[#] Особа за контакт: milena.dalmacija@dh.uns.ac.rs

УВОД

Процеси и технике стабилизације и солификације (C/C) су се развили у важан део технологије животне средине. Као резултат многе C/C методе се промовишу и нуде као третман опасног и других отпада из индустрије и комуналних извора. Ова технологија, која укључује мешање цемента и/или другог везивног материјала са контаминираним материјалом, штити животну средину имобилишући штетне компоненте. Везивни материјал реагује хемијски са водом из материјала који је третиран, изазивајући промене у физичким и хемијским особинама и стабилизује штетне конститутенте, те тако спречава њихов даљи транспорт у животној средини (Langton, 2001).

Развој специфичних формулација за различите типове отпада почео је крајем 60-тих и почетком 70-тих година (Conner, 1990). Појам солификације/стабилизације (C/C) је општи појам који се користи за описивање широког спектра техника које служе да трансформишу отпад у облике који ће бити мање проблематични по животну средину. Иако је C/C технологија првобитно развијена 1960-их година ради третмана нуклеарног и других врста опасног отпада, од 1980-их година ова технологија је нашла своју примену и у третману контаминираних земљишта и седимената који, у зависности од контаминације, могу представљати опасан отпад и опасност за животну средину (Laugesen, 2007).

Највећи део отпадних материјала који се депонују није безбедан по животну средину и није геохемијски стабилан. Због тога је неопходно извршити процену и предвиђање ослобађања контаминаната из отпада током различитих фаза његове експозиције условима животне средине. Сматра се да је главни механизам ослобађања контаминаната у животну средину који представља и највећи потенцијални ризик управо излуживање растворних

конституената из отпада у контакту са водом.

Тестови излуживања се употребљавају широм света да би се одредила концентрација контаминаната који су присутни у C/C отпаду и њихова вероватна мобилност. Услови под којима се ови тестови изводе могу бити модификовани да би се проценили параметри који утичу на излуживање у животној средини и да би се процениле карактеристике C/C отпада при реалним условима у животној средини и њихово варирање кроз време. Крајњи циљ сваког теста излуживања је могућност процене опција ремедијације и уопште могућности ремедијације у циљу задовољења законских мера (Bone et al., 2004). Тестови излуживања би генерално требало да опонашају услове на терену што је више могуће.

У раду је као опасан отпад, коришћен седимент загађен оловом и кадмијумом (1217 mgkg^{-1} и $25,5 \text{ mgkg}^{-1}$ респективно), који као такав представља изузетан ризик по животну средину и спада у четврту, последњу класу квалитета по холандској класификацији (Ministry of Transport and Public Works, 1994; Vierde Nota Waterhuishouding, Ministerie V&W, 1998). Као стабилизирајући агенси коришћени су креч и цемент следећег састава: CaO: 99 %; Портланд цемент (% масени): SiO₂ (23,4), Al₂O₃ (6,12), Fe₂O₃ (3,21), MgO (1,01), CaO (63,2), K₂O (0,54), Na₂O (0,12), SO₃ (1,18) и губитак жарењем (1,4).

Смеше са кречом припремљене су додатком 5, 10 и 50 % овог агенса у односу на укупну масу седимента, док су смеше са цементом садржале 5, 10 и 20 % цемента. Такође направљен је узорак који је садржао оба ова агенса, 5 % цемента и 10 % креча. Смеше су затим компактиране у складу са ASTM D1557-00 методом и остављене 28 дана у затвореним инертним врећицама на температури од 20 °C (ANS, 1986).

Узорци су након тога спрашени и подвргнути различитим тестовима излуживања како би се утврдио карактер добијеног материјала. Параметри коришћених тестова приказани су у табели 1. Коришћени тестови у раду су: Toxicity Characteristic Leaching Procedure – TCLP

(USEPA Method 1311), California Waste Extraction Test – WET (Townsend, 2003), Synthetic Precipitation Leaching Procedure – SPLP (USEPA Method 1312), и USEPA Multiple Extraction Procedure – MEP (USEPA Method 1320).

Табела 1. Параметри коришћених тестова излуживања

Тестови	Категорија	Екстракционо средство	Почетна вредност рН	L/C однос (m/m)	Време контакта (x)	Интервали додавања свежег екстракта
TCLP	Равнотежни тест (једна екстракција)	Глацијална CH ₃ OOH + 1N NaOH	4.93±0.05	20:1	18±2	-
WET	Равнотежни тест (једна екстракција)	0,2 Нлимонска киселина + 4,0 N NaOH	5.0±0.1	10:1	48±2	-
SPLP	Равнотежни тест (једна екстракција)	HNO ₃ :H ₂ SO ₄ 40:60 w/w	4.2 или 5	20:1	18±2	-
MEP	Динамички тест (секвенцијална екстракција)	а)0.5N CH ₃ OOH б)HNO ₃ :H ₂ SO ₄ 40:60 w/w	а)5.0±0.2 б)3.0±0.2	20:1	24±2	1,2,3,4,5,6... дана

SPLP тест са једном екстракцијом, развијен је као алтернатива TCLP тесту за ситуације где се отпад одлаже ван комуналне депоније. MEP тест је дизајниран да симулира излуживање којем ће отпад бити подвргнут због периодичне преципитације киселим кишама на непрописно дизајнираној санитарној депонији. Секвенцијалне екстракције указују на највише концентрације сваког конституента који ће се вероватно излужити

у животну средину. WET тест је лабораторијски тест коришћен за класификацију отпада као опасног или неопасног. Користи се углавном као допуна TCLP тесту.

Сакупљени екстракти су профилирани кроз мембрански филтер (45µm) а концентрације метала су одређиване на ICP MS (Perkin Elmer Elan 5000) и AAC (Perkin Elmer AA700).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У табели 2 приказане су излужене концентрације кадмијума и олова коришћењем TCLP, WET и SPLP теста. Крајње излужене концентрације поређене су са граничним вредностима прописаних одредбом 40 CFR § 268, Закона о заштити и обнављању ресурса (Resource Conservation and Recovery Act), отпад се карактерише као опасан према својим токсичним особинама (Townsend, 2003).

Из табеле се може генерално закључити да се повећањем удела имобилизационог агенса смањује концентрација излужених метала за сва три приказана теста. WET и SPLP тест је показао да цемент готово у потпуности имобилише оба метала, а слично понашање показује и креч. Узорак који садржи оба агенса показује веома ниску тенденцију ка излуживању метала. Излужене концентрације метала за све

смеше, коришћењем сва три теста су далеко испод дозвољене граничне вредности.

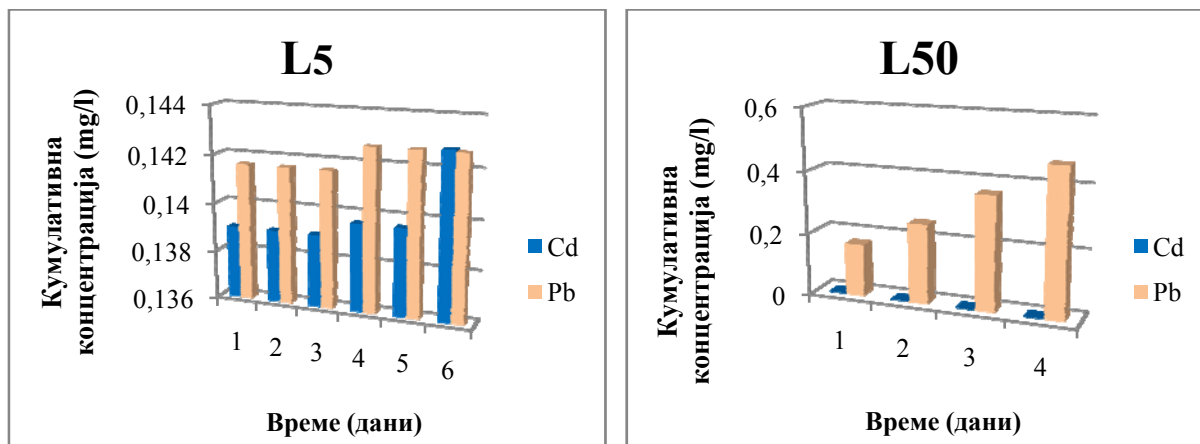
На слици 1 приказани су резултати динамичког МЕР теста за смеше са 5 и 50 % креча. Може се уочити знатно смањење

излуживања и Pb и Cd са повећањем удела креча. Cd показује незнатно мање излуживање у смеши са 5 % креча него Pb, иако су у оба случаја излужене концентрације врло ниске.

Табела 2. Излужене концентрације Cd и Pb помоћу TCLP, WET и SPLP теста

Узорак	TCLP		WET		SPLP	
	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Pb (mg/l)
L5	0,428	0,394	0,010	<0,005	0,120	0,355
L10	0,111	0,074	0,024	<0,005	0,055	0,185
L50	<0,005	0,225	<0,005	<0,005	<0,005	0,121
C5	0,116	0,015	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
C10	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
C20	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
C5L10	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Гранична вредност* (mg/l)	1	5	1	5	1	5

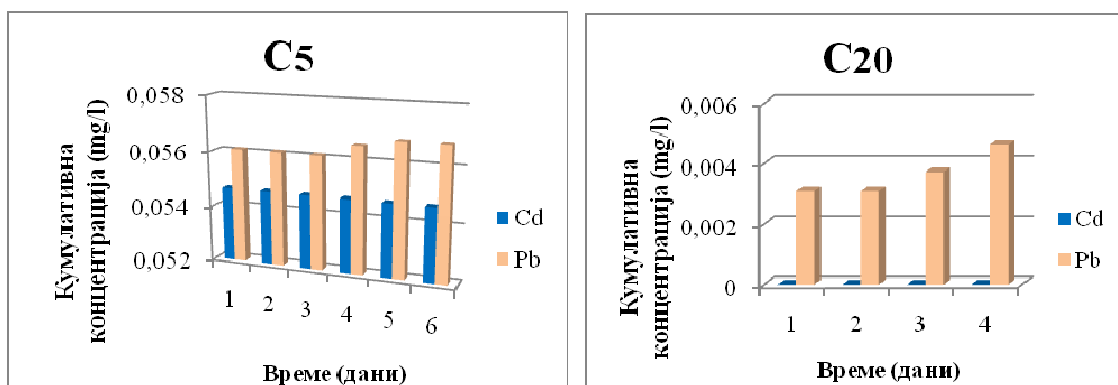
L - креч; С - цемент
*Максималне концентрације контаминаната за карактеризацију токсичности



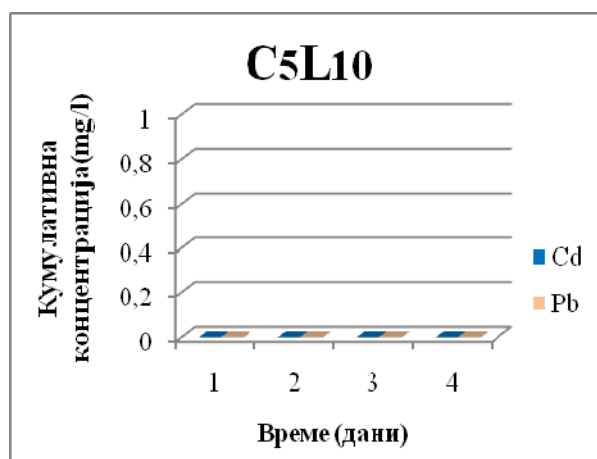
Слика 1. Кумулативне излужене фракције Cd и Pb за смеше L5 и L50

На слици 2 приказани су резултати МЕР теста за смеше са 5 и 20 % цемента. Може се закључити да се повећањем садржаја цемента метали боље имобилишу. Кадмијум није показао готово никакву тенденцију ка

излуживању у смеши са већим садржајем цемента, док се излуживање олова у истој смеши смањило у односу на узорак са 5 % цемента.



Слика 2. Кумулативне излужене фракције Cd и Pb за смеше C5 и C20



Слика 3. Кумулативне излужене фракције Cd и Pb за смешу C5L10

На слици 3 приказан је резултат МЕР теста за смешу која комбинује и креч и цемент (5 % цемента и 10 % креча). И кадмијум и олово се могу сматрати у овој

смеси скоро потпуно имобилисаним, са излуженим концентрацијама мањим од 0,1 mg/l.

ЗАКЉУЧАК

На основу добијених резултата може се закључити да се креч и цемент могу ефикасно употребљавати за имобилизацију метала у контаминираним седиментима. Такође, важно је напоменути да се до задовољавајућих резултата долази и при мањим процентима ових агенаса у односу на масу седимента, што је важно и са економског аспекта. Такође, сви тестови су

показали да се најбољи ефекат постиже комбинацијом ових агенаса.

Може се закључити да се тестови излуживања могу успешно користити у процени безбедности како контаминираниог седимента, тако и других врста опасног отпада. Највећи део отпадних материјала који се депонују није безбедан по животну средину и није геохемијски стабилан. Због тога је неопходно извршити процену и

предвиђање ослобађања контаминаната из отпада током различитих фаза његове експозиције условима животне средине. Сматра се да је главни механизам ослобађања контаминаната у животну средину који представља и највећи потенцијални ризик управо излуживање растворних конституената из отпада у контакту са водом. Ово ствара потребу за спровођењем тестова излуживања и интерпретирању резултата како би успешно

проценили ризик отпада по људско здравље и животну средину

Важно је напоменути да у природним условима постоји велики број фактора који утичу на способност излуживања материјала, али се ипак мора узети у обзир да тестови у лабораторији не могу у потпуности опонашати реалне услове. Због тога, ради што боље процене безбедности материјала који се испитује потребно је користити комбинацију неколико различитих тестова.

ЛИТЕРАТУРА

1. ANS (American National Standard) ANSI/ANS 16.1, American National Standard for the Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Tests Procedures, (1986), American National Standards Institute, New York, NY.
2. Conner J.R., Hoeffner S.L., "The history of stabilization / solidification technology", Critical reviews in Environmental Science and Technology 28, 1998, 325–396.
3. Langton C. A., "Chemical Fixation and Stabilization", in Oh, Chang H., "Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook", 2001, CRC Press.
4. Laugesen J., "Behaviour of solidified /stabilized contaminated sediments in confined disposal facilities (CDFs)", Doctoral thesis, Faculty of Engineering and Technology – Department of Civil and Transport Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2007
5. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. 2000, Circular on target values and intervention values for soil remediation, Netherlands Government Gazette 39.
6. Townsend T., Jang Y., Tolaymat T., "A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making", Department of Environmental Engineering Sciences, University of Florida, 2003
7. U.S. EPA Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW846, URL: www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf, United States Environmental Protection Agency, (2003).
8. U.S. EPA Method 1312, Synthetic precipitation leaching procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW846, URL: www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1312.pdf, United States Environmental Protection Agency, (2003).
9. U.S. EPA Method 1320, Multiple Extraction Procedure, Test Methods for Evaluation of Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW846, URL: www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1320.pdf, United States Environmental Protection Agency, (2003).
10. U.S. Federal Register 40 CFR Part 268, Identification and Listing of Hazardous Waste, January 14, (2003).