

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Inżynierii Środowiska



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Piotr Manczarski

**Zastosowanie procesu ekstrakcji
w technologii unieszkodliwiania
wybranych stałych odpadów przemysłowych**

WARSZAWA

2001

628.3 : 66.061 : 043

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Środowiska

PRACA DOKTORSKA

**Zastosowanie procesu ekstrakcji w technologii unieszkodliwiania
wybranych stałych odpadów przemysłowych.**

Autor: mgr inż. Piotr Manczarski

Promotor:

prof. dr hab. inż. Marek Nawalany

Warszawa, 2001 r.

F5

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp	10
1.1.	Pojęcia podstawowe	10
1.2.	Tezy i cele pracy	11
1.3.	Zakres pracy	11
2.	Część studialna (Literaturowa).....	14
2.1.	Podstawy teoretyczne procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z ciał porowatych.....	14
2.1.1.	Budowa i modele opisujące właściwości ciał porowatych.....	14
2.1.2.	Wielkości (parametry) charakteryzujące ciała porowate istotne w procesie ekstrakcji zanieczyszczeń.....	19
2.1.3.	Metody badań struktury ciał porowatych.....	22
2.1.4.	Nasycanie kapilarne ciał porowatych.....	26
2.1.5.	Dyfuzja substancji rozpuszczonej w ciałach kapilarno-porowatych.....	26
2.1.6.	Mechanizm i kinetyka dyfuzji, której towarzyszy nasycanie kapilarne.....	29
2.1.7.	Ekstrakcja ciał stałych ze środowiska porowatego.....	30
2.2.	Podstawy teoretyczne procesu rozpuszczania.....	38
2.2.1.	Charakterystyka ogólna, pojęcia podstawowe.....	38
2.2.2.	Kinetyka rozpuszczania fizycznego.....	40
2.2.3.	Klasyfikacja procesów rozpuszczania.....	41
2.2.4.	Metody intensyfikacji procesów rozpuszczania.....	43
2.2.5.	Aparaty i urządzenia do prowadzenia procesów rozpuszczania.....	44
2.3.	Przegląd literaturowy testów wymywania stosowanych do oceny emisji zanieczyszczeń z odpadów stałych.....	44
2.3.1.	Wprowadzenie	44
2.3.2.	Klasyfikacja i ogólna charakterystyka testów wymywania.....	46
2.3.3.	Znormalizowane metody badań wymywania.....	48
2.3.4.	Podsumowanie	49
2.4.	Przegląd literaturowy technologii unieszkodliwiania wykorzystujących procesy ekstrakcji zanieczyszczeń.....	52
2.4.1.	Wymywanie zanieczyszczeń w celu zmniejszenia uciążliwości odpadów i bezpiecznego ich wykorzystania	52
2.4.2.	Wymywanie zanieczyszczeń z gleb celem ich rekultywacji	53
2.4.3.	Wymywanie (selektywna ekstrakcja) z odpadów wartościowych składników celem ich wykorzystania	58
3.	Część doświadczalna	60
3.1.	Cel i zakres badań	60
3.2.	Charakterystyka odpadów objętych badaniami.....	61
3.3.	Metodyka prowadzenia badań	63
3.4.	Opis stanowisk badawczych.....	65
3.4.1.	Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 2 at.....	66
3.4.2.	Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 0,15 at z termostatowaniem czynnika ekstrahującego.....	66
3.4.3.	Stanowisko do badań technologicznych	67

3.5.	Wyniki badań.....	67
3.5.1.	Badania wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących struktury badanych odpadów stałych.....	68
3.5.2.	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.....	70
3.5.3.	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.....	82
3.5.4.	Badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń, z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy, przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania...	89
3.5.5.	Badania nad technologiczną możliwością wymywania zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie.....	101
3.6.	Omówienie i dyskusja wyników badań.....	113
3.6.1.	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.....	113
3.6.2.	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.....	123
3.6.3.	Zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń.....	134
3.6.4.	Badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń, z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy, przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania..	138
3.6.5.	Badania nad technologiczną możliwością wymywania zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie.....	142
4.	Część technologiczna.....	144
4.1.	Koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i utylizacji odpadów fosfogipsu.....	145
4.1.1.	Wprowadzenie.....	145
4.1.2.	Koncepcja technologiczna unieszkodliwiania i utylizacji fosfogipsu.....	146
4.2.	Koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i utylizacji odpadów mas rdzeniowych.....	150
4.2.1.	Wprowadzenie.....	150
4.2.2.	Opis odpadów.....	155
4.2.3.	Koncepcja technologiczna unieszkodliwiania i utylizacji odpadów mas rdzeniowych nieprzepalonych z żywicami syntetycznymi.....	156
5.	Podsumowanie i wnioski.....	162
5.1.	Część doświadczalna.....	164
5.2.	Część technologiczna.....	173
5.3.	Wnioski końcowe.....	177
6.	Literatura.....	178

SPIS TABEL

Tabela 1 Wpływ wielkości porów na charakter przepływu gazu	16
Tabela 2 Modele ciał porowatych i materiały rzeczywiste dobrze opisywane przez te modele	18
Tabela 3 Wielkości charakteryzujące wybrane ciała porowate	20
Tabela 4 Znormalizowane testy wymywania [Blankenhorn, 1994, uzupełnienia własne].....	50
Tabela 5 Wybrane parametry fizyczne charakteryzujące badane odpady.....	68
Tabela 6 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).....	71
Tabela 7 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).....	72
Tabela 8 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).....	73
Tabela 9 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).....	74
Tabela 10 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).....	75
Tabela 11 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).....	76
Tabela 12 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).....	77
Tabela 13 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).....	78
Tabela 14 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).....	79
Tabela 15 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).....	79
Tabela 16 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).....	80
Tabela 17 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).....	80
Tabela 18 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20°C, próbka średnia – „surowa” – siarczany).....	81
Tabela 19 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – siarczany).....	82
Tabela 20 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji > 0,25mm – NaOH).....	83
Tabela 21 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji < 0,25mm – NaOH).....	84

Tabela 22 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $> 0,25\text{mm}$ – krzemiany)	85
Tabela 23 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $< 0,25\text{mm}$ – krzemiany)	86
Tabela 24 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $> 0,5\text{mm}$ – fenole)	87
Tabela 25 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $0,5-0,25\text{ mm}$ – fenole).....	87
Tabela 26 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $< 0,25\text{ mm}$ – fenole)	87
Tabela 27 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $> 0,1\text{ mm}$ – siarczany)	88
Tabela 28 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $< 0,1\text{ mm}$ – siarczany)	89
Tabela 29 Całkowita zawartość składników w odpadach fosfogipsu.	104
Tabela 30 Wpływ czasu na stężenie składników wymywanych z odpadów fosfogipsu przy $m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 : 1$	105
Tabela 31 Wpływ stosunku masy odpadów fosfogipsu do masy wody ($m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$) na stężenie wymywanych składników (czas kontaktu $t = 2\text{ h}$).	106
Tabela 32 Stężenie fosforanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.	108
Tabela 33 Kwasowość i pH poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.	109
Tabela 34 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.	110
Tabela 35 Stężenie wapnia w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.....	112
Tabela 36 Uprozczone badania odpadów z Odlewni „Stalchemak”.	155
Tabela 37 Wyniki badań fizyko-chemicznych wyciągów wodnych z odpadów Odlewni „Stalchemak”.	156

SPIS WYKRESÓW

Wykres 1	Masa wymytego NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.....	90
Wykres 2	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia).....	91
Wykres 3	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji <0,25 mm).....	91
Wykres 4	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji >0,25 mm).....	92
Wykres 5	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia po teście kolumnowym).	92
Wykres 6	Masa wymytych krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.....	93
Wykres 7	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia).....	93
Wykres 8	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,25 mm).....	94
Wykres 9	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,25 mm).....	94
Wykres 10	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia po teście kolumnowym).	95
Wykres 11	Masa wymytych fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.....	96
Wykres 12	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia).....	96
Wykres 13	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,5 mm).....	97
Wykres 14	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji 0,5 – 0,25 mm).....	97
Wykres 15	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji < 0,25 mm).....	98
Wykres 16	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia po teście kolumnowym).....	98
Wykres 17	Masa wymytych siarczanów, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.....	99
Wykres 18	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy siarczanów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia).....	99
Wykres 19	Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,1 mm).....	100

Wykres 20 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba frakcji < 0,1 mm).....	100
Wykres 21 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba średnia po teście kolumnowym).....	101
Wykres 22 Wpływ czasu na stężenie składników wmywanych z odpadów fosfogipsu przy $m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 : 1$	105
Wykres 23 Wpływ stosunku masy odpadów fosfogipsu do masy wody ($m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$) na stężenie wmywanych składników (czas kontaktu $t = 2$ h).....	106
Wykres 24 Stężenie fosforanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.....	108
Wykres 25 pH poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.....	111
Wykres 26 Kwasowość poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.....	111
Wykres 27 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.....	111
Wykres 28 Stężenie wapnia w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.....	112
Wykres 29 Stężenie NaOH w poszczególnych partiach eluatu.....	113
Wykres 30 Stężenie krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.....	113
Wykres 31 Efektywność wmywania NaOH.....	114
Wykres 32 Efektywność wmywania krzemianów.....	114
Wykres 33 pH poszczególnych partii eluatu.....	115
Wykres 34 Masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	115
Wykres 35 Sumaryczna masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu.....	116
Wykres 36 Masa wyekstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	116
Wykres 37 Sumaryczna masa wyekstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.....	116
Wykres 38 Stężenie fenoli w poszczególnych partiach eluatu.....	117
Wykres 39 Efektywność wmywania fenoli.....	118
Wykres 40 Masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	118
Wykres 41 Sumaryczna masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu.....	119
Wykres 42 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.....	120
Wykres 43 pH poszczególnych partii eluatu.....	120
Wykres 44 Masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	121
Wykres 45 Sumaryczna masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.....	121
Wykres 46 Efektywność wmywania siarczanów.....	122
Wykres 47 Stężenie NaOH w poszczególnych partiach eluatu.....	123

Wykres 48 Stężenie krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.....	123
Wykres 49 Efektywność wymywania NaOH.....	124
Wykres 50 Efektywność wymywania krzemianów.....	124
Wykres 51 pH poszczególnych partii eluatu.....	125
Wykres 52 Masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	125
Wykres 53 Masa wyekstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	126
Wykres 54 Sumaryczna masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu.....	126
Wykres 55 Sumaryczna masa wyekstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.....	127
Wykres 56 Stężenie fenoli w poszczególnych partiach eluatu.....	127
Wykres 57 Efektywność wymywania fenoli.....	128
Wykres 58 Masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	129
Wykres 59 Sumaryczna masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu.....	129
Wykres 60 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.....	130
Wykres 61 pH poszczególnych partii eluatu.....	130
Wykres 62 Masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.....	131
Wykres 63 Sumaryczna masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.....	131
Wykres 64 Efektywność wymywania siarczanów.....	132
Wykres 65 Porównanie efektywności procesu wymywania zanieczyszczeń dla poszczególnych badanych odpadów ($t=20$, próbki średnie – „surowe”)......	133
Wykres 66 Zależność stężenia (SO_4^{2-}) cieczy wypływającej ze złoża odpadów popiołów lotnych od parametru czasu $E = f(t)$	134
Wykres 67 Zależność funkcji inwariantnej od parametru czasu $N = f(E(t))$	135
Wykres 68 Określona graficznie funkcja charakterystyczna badanego złoża $\Phi(t)$	136
Wykres 69 Wyznaczone z funkcji charakterystycznej $\Phi(t)$ funkcje inwariantne N dla różnej długości złoża.....	137
Wykres 70 Wyznaczone z funkcji inwariantnej N zależności $E = f(t)$ dla różnej długości złoża.....	137
Wykres 71 Zależności stężenia cieczy opuszczającej złożo od parametru czasu, dla różnych wartości L/u	138

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1 Rozmieszczenie stref przepływu podczas przemywania osadu (a) oraz przykładowy rozkład stężeń (b).	28
Rysunek 2 Schemat błonkowego rozmieszczenia substancji ekstrahowanej.	31
Rysunek 3 Schemat dyspersyjnego rozmieszczenia substancji ekstrahowanej.	31
Rysunek 4 Złoże zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych substancją rozpuszczaną.	31
Rysunek 5 Porównanie struktur matryc poszczególnych badanych odpadów (powiększenie 400 x; 1 cm = 25 μ m) a – odpady formierskie; b – odpady rdzeniarskie; c – popioły lotne z paleniska fluidalnego.	64
Rysunek 6 Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 2 at.	66
Rysunek 7 Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 0,15 at z termostatowaniem czynnika ekstrahującego.	67
Rysunek 8 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów formierskich.	69
Rysunek 9 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów rdzeniarskich.	69
Rysunek 10 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego.	70
Rysunek 11 Stanowisko do technologicznych badań dynamicznych.	107
Rysunek 12 Metodyka graficznego wyznaczania funkcji charakterystycznej $\Phi(t)$.	136
Rysunek 13 Schemat zintegrowanego procesu unieszkodliwiania odpadów przy wykorzystaniu procesu ekstrakcji.	145
Rysunek 14 Schemat blokowy technologii utylizacji fosfogipsu.	148
Rysunek 15 Schemat blokowy technologii unieszkodliwiania odpadowych (nieprzepalonych) mas rdzeniowych.	159
Rysunek 16 Schemat technologiczny stanowiska do unieszkodliwiania odpadowych surowych mas rdzeniowych.	161

1. WSTĘP

Wiele odpadów, w tym również odpadów niebezpiecznych, zawiera niewielki wagowo udział czynnika powodującego ich szkodliwe czy niebezpieczne oddziaływanie na środowisko. Usunięcie tego czynnika minimalizuje lub niekiedy eliminuje zagrożenia środowiskowe, pozwalając na bezpieczne gospodarcze wykorzystanie lub unieszkodliwianie odpadów (np. poprzez składowanie). Zastosowanie procesu ekstrakcji w układzie ekstrakcja - utylizacja i unieszkodliwianie wybranych odpadów stałych jest tematem pracy doktorskiej.

1.1. Pojęcia podstawowe

Ekstrakcja [Nowa Encyklopedia Powszechna PWN, 1997] {łac.} jest to metoda wyodrębniania określonych składników z mieszanin ciekłych lub stałych przy użyciu odpowiednio dobranych, selektywnych rozpuszczalników (o różnej zdolności rozpuszczania poszczególnych składników lub ich grup). Roztwór wyekstrahowanego składnika nosi nazwę *ekstraktu*; pozostałość poekstrakcyjna – *rafinatu*, a użyty rozpuszczalnik – *ekstrahentu*. Warunkiem ekstrakcji jest ograniczona wzajemna rozpuszczalność ekstraktu i rafinatu, a więc występowanie dwóch faz umożliwiających ich mechaniczne oddzielenie po zakończeniu procesu. Ekstrakcja jest szeroko stosowana w różnych gałęziach przemysłu oraz w praktyce laboratoryjnej w celu:

1. wyodrębnienia z surowca (mieszaniny wyjściowej) składnika pożądanego,
2. *usunięcia składnika zanieczyszczającego*,
3. rozdzielenia ciekłej mieszaniny na pewne grupy związków.

Ekstrakcja jest oparta na procesach fizycznych, w których istotną rolę odgrywa dyfuzja. Ekstrakcję przeprowadza się w aparatach zwanych ekstraktorami. Ekstrakcję mieszanin, w których występują składniki stałe, jest zwana *ługowaniem*.

Ługowanie – wymywanie (ekstrakcja) ciekłych lub stałych składników z materiałów stałych. [Nowa Encyklopedia Powszechna PWN, 1997].

Ekstrakcja [Encyklopedyczny Słownik Techniczny, 1967] jest to rozdzielanie częściowe lub całkowite stałej lub ciekłej mieszaniny za pomocą rozpuszczalnika, w którym składniki mieszaniny mają niejednakową rozpuszczalność.

Wymywanie ekstrakcyjne [Encyklopedyczny Słownik Techniczny, 1967]– ługowanie za pomocą rozpuszczalnika substancji rozpuszczalnych i zanieczyszczeń mechanicznych przylegających do powierzchni ciała stałego, nierozpuszczalnego lub trudno rozpuszczalnego w użytym rozpuszczalniku.

Ługowanie [Encyklopedyczny Słownik Techniczny, 1967] – szczególny przypadek ekstrakcji, której poddawane jest ciało stałe gdy rozpuszczalnikiem jest woda (w geologii – wymywanie substancji mineralnych).

1.2. Tezy i cele pracy

Tezy rozprawy doktorskiej

1. Ekstrakcja, może stanowić wstępną lub podstawową technologię unieszkodliwiania lub przygotowania do utylizacji wybranych odpadów przemysłowych w tym odpadów niebezpiecznych.
2. Stosowanie metody funkcji charakterystycznych pozwala na modelowanie procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z odpadów stałych.

Cel naukowy pracy

Celem naukowym pracy jest:

1. Określenie parametrów charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń ze złoża odpadów stałych o różnym rodzaju struktury matrycy.
2. Zastosowanie metody funkcji charakterystycznej do modelowania procesów ekstrakcji.
3. Wyznaczenie wartości parametrów charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.
4. Określenie możliwości intensyfikacji procesu ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.

Cel użytkowy pracy

Celem praktyczno-technologicznym pracy jest określenie możliwości stosowania procesu ekstrakcji jako komplementarnej lub podstawowej technologii utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych stałych odpadów przemysłowych (opracowanie podstaw technologicznych ekstrakcyjnej metody utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych stałych odpadów przemysłowych).

1.3. Zakres pracy

Zakres prac obejmuje:

- a. Opracowanie podstaw teoretycznych procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z ciał porowatych.
- b. Zaprojektowanie i wykonanie specjalistycznych stanowisk badawczych.
- c. Wykonanie i interpretację pomiarów wybranych wskaźników charakteryzujących proces ekstrakcji dla odpadów stałych o różnych strukturach matrycy: sferoidalnej i błonkowym (warstewkowym) rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (badane były odpady formierskie na bazie szkła wodnego; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany) oraz sferoidalnej i dyspersyjnym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (badane były odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń - fenole).
- d. Identyfikację wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących struktury badanych odpadów stałych.

- e. Wykonanie pomiarów wskaźników ilościowych charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych odpadów stałych (badane były: popioły lotne z paleniska fluidalnego opalanego węglem kamiennym, odpady formierskie i odpady rdzeniarskie oraz w części technologiczno-badawczej odpady fosfogipsu).
- f. Wykonanie badań ilościowych nad intensyfikacją procesu ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych odpadów stałych.
- g. Wykonanie badań ilościowych nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń przy zastosowaniu różnych metodyk testów wymywania.
- h. Opracowanie podstaw technologicznych ekstrakcyjnej metody utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych odpadów stałych: odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 oraz fosfogipsu.

Praca składa się z trzech części:

◆ **części studialnej (*literaturowej*):**

W części studialnej przeprowadzone zostało rozpoznanie literaturowe dotyczące tematyki ekstrakcji zanieczyszczeń ze struktur porowatych ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień i procesów jednostkowych (m. in.: budowy i modeli opisujących właściwości ciał porowatych, metod badań struktury ciał porowatych, dyfuzji substancji rozpuszczonej w ciałach porowatych, prowadzenia ekstrakcji ciał stałych ze środowiska porowatego). Przeanalizowano zagadnienia związane z rozpuszczaniem ciał stałych ze szczególnym uwzględnieniem: podstaw teoretycznych procesu rozpuszczania, kinetyki rozpuszczania fizycznego i chemicznego, rozpuszczaniem w złożu, aparatów i urządzeń do prowadzenia procesów rozpuszczania oraz sposobów intensyfikacji procesów rozpuszczania. Ponadto przeanalizowano informacje literaturowe dotyczące metodyk i sposobów prowadzenia testów wymywania stosowanych do oceny emisji zanieczyszczeń z odpadów stałych oraz technologii unieszkodliwiania odpadów wykorzystujących procesy ekstrakcji zanieczyszczeń.

◆ **części badawczej: eksperymentalnej i teoretycznej**

W ramach części badawczej pracy przeprowadzono szereg (cyklów) eksperymentów w zakresie wpływu temperatury na kinetykę procesu wymywania wybranych wskaźników zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy. Przebadano również wpływ uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń. Przeprowadzone zostały badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania w tym także zalecanych przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska (GIOŚ) oraz Polską Normę (PN). Przeprowadzono badania wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących struktury badanych odpadów stałych (powierzchnia właściwa, skład granulometryczny, charakterystyka kształtu). Prowadzono również badania nad technologiczną możliwością wymywania zanieczyszczeń z odpadów fosfogipsu jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie.

Część badawczą kończy dyskusja wyników eksperymentów. Zweryfikowano przyjęte założenia teoretyczne w szczególności sprawdzono przydatność zastosowania funkcji charakterystycznej oraz funkcji inwariantnej do prognozowania kinetyki procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych.

◆ **części technologicznej:**

Zweryfikowano przyjęte założenia technologiczne m. in. możliwość wykorzystywania procesu ekstrakcji w utylizacji i/lub unieszkodliwianiu wybranych odpadów stałych. W tej części pracy określono podstawy technologiczne metody unieszkodliwiania poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.

Efekt pracy

Analiza teoretycznego opisu procesu ekstrakcji oraz wyników badań eksperymentalnych umożliwiła, w ramach omawianej pracy, opracowanie podstaw technologicznych prowadzenia procesu unieszkodliwiania (metodą ekstrakcji) wybranych stałych odpadów przemysłowych.

2. CZĘŚĆ STUDIALNA (LITERATUROWA)

2.1. Podstawy teoretyczne procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z ciał porowatych.

2.1.1. Budowa i modele opisujące właściwości ciał porowatych.

Definicja i klasyfikacja ciał kapilarno – porowatych

Wiele ciał stałych pochodzenia naturalnego i sztucznego (w tym wiele grup odpadów stałych) ma strukturę porowatą. *Ciałami porowatymi* nazywa [Aksielrud, Altszuler, 1987] się ciała stałe, które mają dużą liczbę pustych przestrzeni o wielkości względnie małej w porównaniu z wymiarem charakterystycznym samego ciała. Przestrzenie takie, niezależnie od ich kształtu, nazywa się *porami*. Specyficzną cechą ciał porowatych jest ich zdolność wchłaniania cieczy i gazów, a miarą tej zdolności jest porowatość ciała.

Przestrzenie puste w ciele porowatym nazywa się *przestrzeniami porowatymi* (kapilarnymi), a przestrzeń zajęta przez ciało stałe nazywana jest *szkieletem, matrycą* lub *nośnikiem*. W zależności od stopnia połączenia kapilar między sobą oraz z otoczeniem, rozróżnia się kapilary: przelotowe, nieprzelotowe (ślepe) i zamknięte. Poszczególne przestrzenie porowate mogą być ze sobą połączone, stanowiąc zespół naczyń połączonych. Mogą to być także oddzielne przestrzenie, wśród których będą także pory zamknięte.

Przepływ cieczy i gazów możliwy jest tylko w porach otwartych. W porach takich przepływowi płynu może towarzyszyć ustalona i nieustalona wymiana ciepła, filtracja, dyfuzja, sorpcja oraz reakcje chemiczne. Z tego powodu objętość porów połączonych nazywa się *objętością aktywną porów* (lub objętością efektywną).

Objętość wszystkich porów nazywa się *objętością całkowitą porów*. W zależności od sposobu powstania (w zależności od pochodzenia) przestrzeni porowatej rozróżnia się porowatość pierwotną i wtórną [Aksielrud, Altszuler, 1987; Karnachow, 1976]. *Porowatość pierwotna* powstaje w wyniku gromadzenia się i łączenia ziaren materiału. Przykładem może tu być warstwa piasku (i analogicznie wiele grup odpadów stałych np. odpady paleniskowe - popioły i żużle, odpady odlewnicze i rdzeniarskie) osad na filtrze (w tym osady pogalwanizerskie zawierające metale ciężkie, fosfogipsy), spieki ceramiczno-metalowe, spieki szklane (szklane przegrody filtracyjne), warstwy cementu oraz sadza. Przyczyną powstawania struktur o *porowatości wtórnej* są procesy, które mogą zachodzić zarówno w ciałach porowatych, jak i nieporowatych, a więc wietrzenie, ekstrakcja, erozja, selektywne rozpuszczanie, wypalanie, hydrauliczne torpedowanie (kruszenie), wybuchy czy też reakcja chemiczna, której towarzyszy powstawanie fazy ciekłej lub gazowej.

Przykładem materiałów pochodzenia naturalnego o wtórnej strukturze porowatej są niektóre skały węglanowe, łupki, granity, piaskowce i lawa wulkaniczna. Przykładem materiałów, których wtórną strukturę porowatą utworzono sztucznie są m. in.: spęczniały perlit, szkło piankowe, cegła, betony, piankowe tworzywa sztuczne, wyekstrahowane rudy metali, papier,

przegrody filtracyjne, katalizatory (nikiel Raneya, jonity makroporowate), porowate wypełniacze lekkich betonów (keramzyt, termozyt, pumeks wielkopieczowy), sorbenty (węgiel aktywny, szkło mikroporowate), spieki aluminiowe i sztuczna skóra.

Klasyfikacje jakościowe elementów struktury ciał porowatych

Klasyfikacji elementów struktury ciała porowatego można dokonać bez uwzględniania złożoności jego budowy. Należy jednakże podkreślić, że każda klasyfikacja jest umowna i ma określone zalety i wady. Często wybór klasyfikacji zależy od metod zastosowanych do badań struktury ciała porowatego i otrzymanych w tych badaniach wyników [Karnauchow, 1976; Van Brakel, 1975]

Wielu badaczy klasyfikuje pory *według* ich *rozmiarów*. Dubinin [Dubinin, 1978] proponuje, aby pory w zależności od rozmiarów i mechanizmu przebiegających w nich procesów sorpcyjnych dzielić na makropory, pory przejściowe (mezopory) i mikropory. Górną i dolną granicę klasyfikowanych tutaj porów określa dostępność ich do pomiaru metodą skraplania kapilarnego. Do *makroporów* zalicza się pory o promieniu $r \cong 10^{-1} \mu\text{m}$. W sorbentach o silnie rozwiniętej powierzchni stanowią one nieznaczny ułamek objętości sorpcyjnej; odgrywają jednak decydującą rolę w przenoszeniu sorbatu do mezoporów (porów przejściowych) i mikroporów, czyli do porów decydujących o właściwościach sorpcyjnych sorbentów.

W niektórych materiałach ziarnistych w makroporach zawarta jest przeważająca część przestrzeni porowatej. W przybliżeniu można powiedzieć, że do tej grupy materiałów należą praktycznie wszystkie ciała porowate, których powierzchnia właściwa nie przekracza $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$. W przypadku ceramicznych materiałów budowlanych obecność odpowiednio dużej liczby makroporów jest warunkiem koniecznym, aby dany materiał był mrozoodporny.

Makroporowate materiały pochodzenia naturalnego stosuje się m. in. do odbarwiania wody (węgiel aktywny) czy jako nośniki katalizatorów (pumeks). Prowadzone są intensywne poszukiwania metod otrzymywania sztucznych materiałów makroporowatych, sorbentów, nośników katalizatorów i materiałów budowlanych.

Do *mezoporów* zalicza się pory o promieniu $(15-1000) \times 10^{-4} \mu\text{m}$. Mezopory decydują o właściwościach sorpcyjnych i katalitycznych ciał porowatych. W nich odbywa się transport, a na ich powierzchni zachodzi sorpcja i przemiany katalityczne dużych cząsteczek.

Pod pojęciem *mikroporów* rozumie się pory o promieniu poniżej $15 \times 10^{-4} \mu\text{m}$. W przypadku węgla aktywnych objętość mikroporów osiąga $(0,2 - 0,6) \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, a powierzchnia właściwa wynosi $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. Duża objętość mikroporów w danym materiale stanowi podstawę jego dobrych właściwości sorpcyjnych.

Dubinin podzielił dodatkowo grupę mikroporów na dwie podgrupy: *mikropory właściwe* - $r \leq (6 - 7) \times 10^{-4} \mu\text{m}$ i *supermikropory* - $(6 - 7) \times 10^{-4} \leq r \leq (15 - 16) \times 10^{-4} \mu\text{m}$ [Dubinin, 1978].

W sorbentach zazwyczaj występują pory wszystkich grup.

Elementy struktur porowatych można klasyfikować także przyjmując za kryterium *rodzaj przepływu gazów w porach*. Rozróżnia się następujące przepływy: Poiseuille'a (o prędkości przepływu decyduje opór lepki przepływu); Knudsen'a tzn. taki, w którym częstotliwość zderzeń cząstek gazu ze ściankami porów jest większa od częstotliwości zderzeń międzycząsteczkowych (o prędkości przepływu decyduje dyfuzja objętościowa) oraz przepływ Volmera (przepływ gazu odbywa się wskutek dyfuzji powierzchniowej).

Przepływ Poiseuille'a występuje tylko we względnie dużych porach; dla których wartość kryterium Knudsena $Kn < 10^{-2}$. Gdy liczba $Kn > 1$ występuje przepływ Knudsena (cząsteczkowy), a gdy $Kn > 10$ - przepływ Volmera. Kryterium Knudsena określane jest zależnością:

$$K_n = \frac{\lambda}{2r}$$

gdzie: λ - długość drogi swobodnej cząsteczek gazu;

r - promień kapilary

W tabeli 1 przedstawiono krytyczne wielkości porów, obliczone przy założeniu, że w warunkach normalnych długość drogi swobodnej cząstek O_2 i CO_2 wynosi ok. $(4 - 7) \times 10^{-2}$ μm . Klasyfikacja taka jest przydatna do oceny możliwości przepływu przez ciało porowate różnych płynów oraz do dokonania wyboru racjonalnych metod określania powierzchni właściwej materiałów proszkowych [Aksielrud, Altszuler, 1987].

Tabela 1 Wpływ wielkości porów na charakter przepływu gazu

Parametry	Przepływ Poiseuille'a	Przepływ Knudsena	Przepływ Volmera
Kryterium Knudsena	10^{-2}	$10^{-2}-1$	10
Średnica porów [μm .]	10	10^{-2}	10^{-3}

Duże znaczenie dla charakteru przepływów oraz procesów dyfuzyjnych ma nie tylko rozkład średnic porów, ale także sposób połączenia porów ze sobą i z powierzchnią zewnętrzną ciała porowatego. Ustalone procesy hydrodynamiczne i dyfuzyjne przebiegają tylko w porach przelotowych. Zawarte w takich porach ciecze i gazy można zastępować innymi, wypierając te pierwsze substancjami mieszającymi lub niemieszającymi się z nimi. Pory przelotowe są jednocześnie zbiornikiem, w których zmagazynowane są różne substancje, a także drogą, którą substancje te mogą być usunięte. W ciałach porowatych występują także pory nieprzelotowe, które mogą być połączone z porami przelotowymi lub z powierzchnią ciała porowatego, czyli tzw. *pory ślepe*. Gazy lub ciecze zawarte w takich porach nie biorą udziału w procesach ustalonego przepływu. I dlatego np. wydobywanie ropy naftowej z porów ślepych wymaga stosowania specjalnych metod [Aksielrud, Altszuler, 1987]. Gazy i ciecze zawarte w porach ślepych można wydobywać z tych porów przez dyfuzję nieustaloną (stosując np. substancje dobrze mieszające się z ekstrahowanymi).

Pory ślepe powstają bardzo często w ciałach zarówno naturalnych, jak i sztucznych podczas ekstrakcji z tych ciał (w skałach, niklu Raneya, szkle piankowym), w procesie trawienia (w warstewkach tlenkowych), wietrzenia, spiekania i w innych procesach wielofazowych. Pory ślepe mogą mieć różny kształt - od walców, do przestrzeni o okresowej zmianie przekroju [Van Brakel, 1975] i stanowić do 60% całkowitej objętości porów danego ciała [Aksielrud, Altszuler, 1987]. Dlatego problematyka ekstrakcji z takich porów jest istotnym zagadnieniem i należy ją uwzględniać przy modelowaniu procesu ekstrakcji.

Pomimo dużej różnorodności szczegółów budowy ciał porowatych w analizie niektórych procesów ekstrakcji zachodzących pod działaniem sił kapilarnych można ograniczyć się do uwzględnienia tylko porów przelotowych i ślepych.

Kapilarny i sferoidalny model ciała porowatego.

Jakościowy opis procesu wymiany masy w ciałach porowatych opiera się na określonych modelach budowy tych ciał. Ze względu na różnorodność struktur porowatych i przebiegających w nich procesów nie można opracować jednego, uniwersalnego modelu ciała porowatego. Z tego powodu do rozwiązywania konkretnych zagadnień opracowuje się różne uproszczone modele, które odnoszą się jedynie do określonej grupy struktur. Wszystkie modele ciał porowatych można umownie podzielić na dwie grupy: modele *kapilarne* i *sferoidalne*.

Najprostszym modelem kapilarnym ciała porowatego jest ciało, którego pory mają postać przelotowych, cylindrycznych kapilar o jednakowej średnicy. Kapilary te nie są ze sobą połączone. Jest to oczywiście model ciała anizotropowego, w którym przepływ cieczy jest możliwy tylko w jednym kierunku (wzdłuż kapilar). Model ten nosi nazwę *modelu gruntu idealnego* [Aksielrud, Altszuler, 1987; Liabastere, Ozz, 1978]

Najprostszym modelem sferoidalnym ciała porowatego jest tzw. *model gruntu fikcyjnego*, przyjmujący, że ciało porowate zbudowane jest z monodispersyjnych kulistych ziaren [Aksielrud, Altszuler, 1987]. Takie ciało porowate jest izotropowe. Dla wielu układów rzeczywistych (warstw piasku, krzemionki, sadzy, wielu grup odpadów stałych w tym: odpadów paleniskowych - popioły i żużle, odpadów odlewniczych i rdzeniarskich, kulistych ziaren sylikazeli, tlenku glinu i keramzytu) przepuszczalność i porowatość są bliskie wartości obliczonych za pomocą modelu gruntu fikcyjnego. Zgodnie z tym modelem przepuszczalność zależy, a porowatość nie zależy od średniego wymiaru ziaren struktury porowatej.

Geometria struktur sferoidalnych jest dość dobrze poznana. Zawdzięcza się to licznym pracom, w których badano struktury różnego rodzaju sorbentów [Karnauchow, 1976; Van Brakel, 1975; Kollinz, 1960]. Jeżeli kuliste ziarna są ułożone regularnie, to można wyróżnić kilka typów struktur różniących się *liczbą koordynacyjną* n , tj. liczbą punktów kontaktu danej cząstki z sąsiednimi. Każdej wartości liczby koordynacyjnej odpowiada określona wartość porowatości, przy czym istnienie trwałych struktur z ziaren, dla których $n < 3$, jest mało prawdopodobne. Porowatość sferoidalnych struktur i liczba koordynacyjna związane są ze sobą zależnością:

$$n = 3 + 22(1 - \varepsilon)$$

W tabeli 2 na podstawie monografii Aksielruda [Aksielrud, Altszuler, 1987] podano przykłady najbardziej charakterystycznych ciał porowatych sztucznych i naturalnych oraz odpowiadające im modele ciała porowatego.



Tabela 2 Modele ciał porowatych i materiały rzeczywiste dobrze opisywane przez te modele

Model	Materiał rzeczywisty
Model sferoidalny (model gruntu fikcyjnego)	Sadza, krzemionka, piasek, sylikarzel
Model kapilar cylindrycznych (model gruntu idealnego)	Endemit, halozoit*, pałgorskit*, azbest chryzontylowy*, komórki roślinne i zwierzęce, niektóre szkła piankowe, elementy optyki włóknistej, materiał filtracyjny „nukleoporowaty”
Model porów zawartych między walcami	Żele V_2O_5 , ZnO_2 , pałgorskit**, azbest chryzontylowy**, papier, przędza, elementy optyki włóknistej
Model porów butelkowatych	węgiel aktywny (mezo- i makroporowaty), szkła porowate, tlenek żelazawy, katalizatory szkieletowe
Model porów szczelinowych	montmorillonit*, wermikulit*, $Al_2O_3^*$, pory pierwotne w kryształach warstwowych
Model porów między wielościanami	węgiel aktywny*, $Al_2O_3^{**}$, kryształy porowate, warstewki napyłonych metali
Model porów między okrągłymi tarczami	Kaolinit, talk, mika, montmorillonit**, grafit

* - Porowatość pierwotna

** - Porowatość wtórna

Van Brakel [*Van Brakel, 1975*] klasyfikuje modele ciał porowatych, biorąc pod uwagę liczbę kierunków przestrzeni (jeden, dwa lub trzy), w których możliwy jest transport płynu. Uwzględnia on także statystyczny charakter rozkładu strukturalnych elementów przestrzeni porowatej, ich wielkość i liczbę koordynacyjną. Przy założeniu, że rozmieszczenie elementów przestrzeni porowatej ma charakter przypadkowy oparto na wynikach badań struktur porowatych. Badania te przeprowadzono korzystając m.in. z mikroskopów optycznych i elektronicznych, a także na podstawie przepływu przez ciało porowate cieczy mieszających i niemieszających się ze sobą. Dyspersja hydrodynamiczna podczas jednoczesnego przepływu cieczy mieszających się pozwala na uzyskanie informacji o statystycznym rozkładzie wielkości porów (wzdłuż kierunku przepływu) porowatego ciała sferoidalnego [*Aksielrud, Altszuler, 1987*].

Przegląd wiadomości na temat struktury materiałów porowatych i modeli tych ciał opisany jest w literaturze [*Aksielrud, Altszuler, 1987; Aksielrud, Łysiański, 1978; Van Brakel, 1975*]. Warte odnotowania są wielokrotne próby udoskonalenia modeli ciał porowatych z zastosowaniem do tego celu oraz do opisu wymiany masy metod statystycznych [*Aksielrud, Altszuler, 1987*]. Równocześnie z opracowywaniem nowych, coraz bardziej złożonych, modeli ciał porowatych zauważa się tendencję do stosowania modeli uproszczonych.

Pojęcie dualnej porowatości.

Wiele ważnych zagadnień z hydrodynamiki i kinetyki chemicznej udało się wyjaśnić za pomocą modelu ciała o podwójnej porowatości [*Aksielrud, Altszuler, 1987*]. Przykładem ciała dobrze opisywanego przez ten model jest silnie spękana skała porowata. Zgodnie z tym

modelem w ciele porowatym istnieją dwa rodzaje porów - pory małe znajdujące się w blokach porowatych oraz pory (szczeliny) między tymi blokami. W takich ciałach porowatych przepuszczalność jest określana przez przepuszczalność szczelin międzyblokowych, a porowatość - przez objętość wewnętrznych porów bloków. Podczas przepływu cieczy w ciałach szczelinowo-porowatych między obydwoma grupami porów zachodzi wymiana masy.

2.1.2. Wielkości (parametry) charakteryzujące ciała porowate istotne w procesie ekstrakcji zanieczyszczeń

Istnieje wiele cech specyficznych różniących poszczególne ciała porowate, są również cechy wspólne, charakteryzujące wszystkie ciała porowate. Do cech tych zalicza się *porowatość*, *przepuszczalność* i *powierzchnię właściwą* [Aksielrud, Altszuler, 1987; Karnachow, 1976; Kollinz, 1960].

Porowatość.

Porowatością całkowitą (oznaczaną najczęściej jako) ϵ nazywa się objętość porów zawartą w jednostce objętości ciała porowatego.

Porowatość rzeczywista ϵ_{rz} jest to stosunek objętości porów otwartych do całkowitej objętości ciała porowatego. W ciałach o małej zwartości porowatość całkowita i rzeczywista są zbliżone lub nawet takie same.

Ekstrahowana z porów ciecz lub gaz może być wydobyta tylko z porów otwartych, czyli z tych, których objętość określa porowatość rzeczywista. Z tego powodu, np. w przemyśle naftowym jak i innych procesach techniczno-przemysłowych (w tym również przy ekstrakcji zanieczyszczeń z odpadów), ogromne znaczenie przypisuje się znajomości tej porowatości [Aksielrud, Altszuler, 1987; Kollinz, 1960].

W niektórych materiałach porowatych, (takich jak szkło piankowe, piankowe tworzywa sztuczne, niektóre spieki ceramiczno-metalowe i materiały węglowodórne) [Aksielrud, Altszuler, 1987] większą część przestrzeni porowatej zajmują pory zamknięte.

Porowatość zamknięta ϵ_z jest różnicą porowatości całkowitej i rzeczywistej. Ważną cechą charakterystyczną materiałów ziarnistych (kawałkowych) jest *porowatość międzyziarnowa* ϵ_m , którą definiuje się jako stosunek objętości międzyziarnowej do całkowitej objętości bryły. Miarą porowatości międzyziarnowej jest gęstość nasypowa.

Porowatość i gęstość danego materiału związane są ze sobą następującymi zależnościami :

$$\epsilon_0 = \frac{\rho_0 - \rho_p}{\rho_0}$$
$$\epsilon_{rz} = \frac{\rho_k - \rho_p}{\rho_k}$$

gdzie: ρ_0 , ρ_p , ρ_k - odpowiednio gęstość rzeczywista, pozorna (stosunek masy ciała porowatego do jego objętości wraz z porami) i oznaczona piknometrycznie.

Gęstość nasypowa ρ_n jest to masa jednostki objętości swobodnie nasypanego materiału sypkiego. Gęstość nasypowa jest powiązana z porowatością międzyziarnową następującą zależnością:

$$\varepsilon_m = \frac{\rho_p - \rho_n}{\rho_p}$$

Porowatość sorbentów i katalizatorów najczęściej wyraża się objętością właściwą porów:

$$v_0 = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_0}$$

Porowatości i objętości właściwe wybranych materiałów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Wielkości charakteryzujące wybrane ciała porowate

Lp. / Ciało porowate	Porowatość		Powierzchnia właściwa [m ² /m ³]	Przepuszczalność [m ²] (przep. gazu [m/s])	Literatura (Autor)
	ogólna	efektywna			
1. Kwarc sproszkowany	0,37-0,49	0,37-0,49	(6,8-8,9) x 10 ⁵	(1,3-5,1) x 10 ⁻¹⁴	[Kollinz, 1960]
2. Piasek sypki	0,37-0,50	0,37-0,50	(1,5-2,2) x 10 ⁴	(2-18) x 10 ⁻¹¹	[Kollinz, 1960]
3. Piaskowiec	0,08-0,38	0,05-0,25	(1,5-10) x 10 ⁶	3 x 10 ⁻¹² -5 x 10 ⁻⁴	[Aksielrud, Altszuler. 1987; Kollinz, 1960]
4. Wapień	0,04-0,12	0,04-0,10	10 ⁴ -10 ⁶	2 x 10 ⁻¹⁶ -4,5 x 10 ⁻¹⁴	[Aksielrud, Altszuler. 1987; Kollinz, 1960]
5. Granit	0,004-0,015	0,004-0,014	10 ⁷ -10 ⁶	7 x 10 ⁻²² -22 x 10 ⁻¹²	[Aksielrud, Altszuler. 1987; Kollinz, 1960]
6. Bazalt	0,002-0,009	0,002-0,008	-	3 x 10 ⁻¹⁵	[Aksielrud, Altszuler. 1987]
7. Lawa bazaltowa	0,2-0,25	0,09-0,24	10 ⁴	10 ⁻⁵	[Aksielrud, Altszuler. 1987]
8. Cegła	0,12-0,34	-	(1,2-2,1) x 10 ⁶	4,8 x 10 ⁻¹⁵ -2,2 x 10 ⁻¹³	[Aksielrud, Altszuler. 1987]
9. Skóra	0,56-0,59	-	10 ⁵ -10 ⁶	9,58 x 10 ⁻¹⁴ -1,2 x 10 ⁻¹³	[Kollinz, 1960]
10. Zaprawa cementowe	0,3-0,7	0,03-0,23	-	10 ⁻¹⁵ -1,8 x 10 ⁻¹³	[Kollinz, 1960]
11. Beton lekki (wypełniacz - pumeks naturalny)	0,3-0,5	-	-	10 ⁻⁴ -6 10 ⁻⁴	[Aksielrud, Altszuler. 1987]
12. Materiał grafitowy o dużej porowatości	0,3-0,8	-	(0,3-1) x 10 ⁶	0,4-200	[Aksielrud, Altszuler. 1987]

Porowatość materiału jest uzależniona od sposobu rozmieszczenia (upakowania) ziaren, które tworzą dane ciało porowate oraz od ich rozkładu granulometrycznego. Porowatość materiału zbudowanego z ziaren o tych samych rozmiarach zależy tylko od sposobu ułożenia tych ziaren. W przypadku materiałów ściśliwych porowatość zależy także od wywieranego na nie ciśnienia. Przykładem takich materiałów mogą być gliny, których porowatość zależy od głębokości zalegania (czyli od ciśnienia wywieranego przez warstwę gruntu je przykrywającego) [Aksielrud, Altszuler, 1987; Kollinz, 1960].

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(-\alpha h)$$

gdzie : α - stała, h - głębokość zalegania złoża.

Przepuszczalność. Jest to parametr określający zdolność materiału porowatego do przepuszczania pod wpływem gradientu ciśnienia, cieczy i gazów przez przestrzeń porowatą. Zgodnie z równaniem Darcy'ego-Weisbacha strumień objętości cieczy nieściśliwej Q przepływającej przez warstwę porowatą o przekroju A i długości l jest proporcjonalny do gradientu ciśnienia:

$$Q = K \frac{A |\Delta p|}{\eta l}$$

gdzie : K - przepuszczalność materiału porowatego, η - współczynnik lepkości dynamicznej płynu, Δp - różnica ciśnień.

Występujący w powyższym równaniu parametr K ma wymiar kwadratu średniego promienia porów. Przepuszczalność wielu materiałów porowatych nie jest izotropowa, tj. zależy od kierunku i dla różnych kierunków może się różnić nawet o jeden lub dwa rzędy wielkości [Aksielrud, Altszuler, 1987; Kollinz, 1960]. Przedstawiona powyżej zależność jest prawdziwa dla przepływów strumieni jednofazowych. Do interpretacji przepływu cieczy wielofazowych wprowadza się pojęcie przepuszczalności fazowej, której wartość określa się na podstawie stopnia nasycenia przestrzeni porowatej daną fazą [Aksielrud, Altszuler, 1987].

Powierzchnia właściwa. Znane są dwie podstawowe definicje powierzchni właściwej ciała porowatego. Jedna z nich odnosi całkowitą powierzchnię ciała do jego objętości, druga zaś - powierzchnię tę odnosi do masy ciała porowatego.

Dla ciał stałych zbudowanych z ziaren stykających się ze sobą punktowo powierzchnia całkowita ciała równa jest sumie powierzchni poszczególnych ziaren. Powierzchnia właściwa oddzielnych ziaren o kształcie walca, kuli i sześcianu równa jest odpowiednio:

$$a_w = \frac{2}{r}; \quad a_k = \frac{3}{r}; \quad a_s = \frac{6}{r};$$

gdzie: r - promień podstawy walca¹, promień kuli, krawędzi sześcianu.

Łatwo zauważyć, że ze zmniejszaniem wymiaru charakterystycznego ziarna jego powierzchnia właściwa się zwiększa.

Powierzchnia właściwa ciała porowatego o porowatości ε , zbudowanego z jednakowych ziaren wynosi:

$$a = \frac{3 \cdot (1 - \varepsilon)}{r}$$

¹ Podana wartość powierzchni właściwej walca uwzględnia tylko jego powierzchnię boczną

Powierzchnię właściwą minerałów zbudowanych z ziaren polidispersyjnych można obliczyć z zależności [Aksielrud, Altszuler. 1987].

$$a = 3 \cdot (1 - \varepsilon) \sum \frac{x_i}{r_i}$$

gdzie : r_i - średni promień ziaren danej frakcji ; x_i - ułamek masowy danej frakcji w mieszaninie ziaren.

W tabeli 3 podano wartości powierzchni właściwej części spotykanych materiałów ziarnistych.

Powierzchnia właściwa jest ważną cechą ciał porowatych i jest powszechnie stosowana do oceny takich ciał porowatych jak np. skały roponośne, sorbenty, katalizatory, przegrody filtracyjne, wymiennicze jonowe, izolacje cieplne ale również grunty, komposty czy odpady stałe.

Powierzchnia właściwa ciał porowatych zmienia się w niewielkim stopniu w trakcie rozdrabniania monolitycznego ciała porowatego. Wynika to z faktu, że przeważający udział w wartości powierzchni właściwej ma wewnętrzna powierzchnia porów. Wyjątek stanowią niepołączone ze sobą ziarna proszków o dużej dyspersji² (np. krzemionka, sadza, sproszkowane metale).

Parametry charakteryzujące strukturę ciał porowatych (porowatość, przepuszczalność, powierzchnia właściwa) są ze sobą wzajemnie powiązane. Jednakże analityczne określenie tych powiązań jest możliwe tylko dla najprostszych układów modelowych; które znacznie różnią się od struktur rzeczywistych ciał porowatych. Z tego powodu, pomimo że ostatnio osiągnięto duże sukcesy w matematycznym modelowaniu materiałów porowatych, doświadczalne wyznaczenie porowatości, przepuszczalności i powierzchni właściwej ciał porowatych jest nadal podstawową metodą ich określania.

2.1.3. Metody badań struktury ciał porowatych

Określanie porowatości ogólnej.

W celu określenia *porowatości* materiału należy znać dwa z następujących trzech parametrów: objętość próbki V_0 objętość porów w próbce V_p , objętość ciała stałego w próbce V_s . Z tego powodu do wyznaczania porowatości stosuje się te wszystkie metody, które umożliwiają określanie objętości oraz gęstości rzeczywistej i pozornej [Aksielrud, Altszuler. 1987].

Jeżeli próbka ma kształt regularny, to objętość określa się mierząc jej wymiary. Gdy próbka ma kształt nieregularny, jej objętość można wyznaczyć piknometrycznie. Pomiar ten należy prowadzić jednak w taki sposób, aby wykluczyć możliwość nasycania próbki podczas pomiaru. W tym celu próbkę badaną nasycy się przed pomiarem cieczą dobrze zwilżającą jej powierzchnię. Można też postępować inaczej, a mianowicie próbkę przed pomiarem pokryć nieprzepuszczalną warstewką parafiny lub kolodium. Stosuje się także hydrofobizującą obróbkę związkami krzemio-organicznymi, zabezpieczającą próbkę przed nasiąkaniem wodą [Aksielrud, Altszuler, 1987; Aksielrud, Łysiański, 1978].

² Ziarna takie, po połączeniu ze sobą, tworzą ciało porowate o powierzchni równej sumie powierzchni ziaren je tworzących, pomniejszonej o podwójną powierzchnię ich styku.

Objętość porów wyznacza się, mierząc ilości cieczy lub gazu, które wniknęły do wnętrza próbki. Jako cieczy piknometryczne stosuje się rtęć³, naftę, benzen, czterochlorek węgla, alkohol etylowy i wodę. Napełnianie porów cieczą zwilżającą przebiega samorzutnie (pod działaniem sil kapilarnych), natomiast napełnianie porów cieczą niezwilżającą wymaga stosowania ciśnienia zewnętrznego.

Ogólną (całkowitą) objętość porów wyznacza się na podstawie rzeczywistej i pozornej gęstości próbki lub objętości zajmowanej przez próbkę w stanie pierwotnym i po dokładnym rozdrobnieniu. Porowatość ogólną oblicza się z zależności:

$$\varepsilon_0 = \frac{V_0 - V_s}{V_0}$$

gdzie: V_0 — objętość próbki, V_s — objętość ciała stałego.

Objętość ciała stałego można obliczyć znając masę i gęstość danej substancji. Gęstość substancji wyznacza się na podstawie piknometrycznego pomiaru objętości zajętej przez próbkę o uprzednio określonej masie. Mierząc w piknometrze objętość cieczy wypartej przez nierozdrobnioną próbkę, wyznaczamy objętość, którą zajmuje w próbce ciało stałe wraz z zamkniętymi porami $V_s + V_z$. Stąd możemy wyznaczyć:

- objętość porów efektywnych (rzeczywistych) $V_{rz} = V_0 - (V_s + V_z)$,
- porowatość rzeczywistą $\varepsilon_{rz} = \frac{V_0 - (V_s + V_z)}{V_0}$,
- porowatość zamkniętą $\varepsilon_z = \varepsilon_0 - \varepsilon_{rz}$.

Gęstość krystalicznych ciał stałych wyznacza się metodą rentgenografii strukturalnej [Aksielrud, Altszuler. 1987]. Parametry V_s i V_z wyznacza się wspólnie lub w oddzielnych pomiarach. W tym ostatnim przypadku stosuje się nieco mniej dokładną, ale znacznie łatwiejszą w wykonaniu metodę gazową. Ważną zaletą tej metody jest zastosowanie gazu jako czynnika wypierającego.

Oznaczanie gęstości objętościowej

Dla potrzeb badania próbek gruntu (zgodnie z PN-88/B-04481), w zależności od cech gruntu, stosuje się oznaczanie *gęstości objętościowej* następującymi metodami:

- wyporu hydrostatycznego w cieczach organicznych (zasada oznaczania polega na określeniu różnicy masy próbki przed i po zanurzeniu w cieczy),
- wyporu hydrostatycznego w wodzie (zasada oznaczania polega na określeniu różnicy masy próbki, po powleczeniu jej jednolitą cienką warstwą parafiny, przed i po zanurzeniu w wodzie), (metody wyporu hydrostatycznego stosuje się do gruntów spoistych dla których rodzaj próbki uniemożliwia, stosowanie metody cylindra),
- przez oznaczanie objętości próbki metodą wyporu rtęci (metodę stosuje się w przypadku twardoplastycznych, półzwardych lub zwardych gruntów spoistych gdy konieczne jest uzyskanie dużej dokładności wyników),

³ Jako ciecz piknometryczną często stosuje się rtęć, która w wielu przypadkach zwilża, ale nie wsiąka do większości skal.

- przy zastosowaniu pierścienia o określonej objętości (metodę stosuje się przy badaniu próbek gruntów spoistych o nienaruszonej strukturze i dostatecznej objętości; zasada oznaczania polega na określeniu masy próbki o znanej objętości),
- przy zastosowaniu cylindra o określonej objętości (metodę stosuje się przy badaniu próbek gruntów niespoistych; zasada oznaczania polega na określeniu masy próbki o znanej objętości),

Dopuszcza się stosowanie innych metod lub specjalnych przyrządów, jeżeli pozwalają one na oznaczanie gęstości objętościowej z błędem $< 0,01 \text{ g/cm}^3$, a w trakcie badania wilgotność próbek nie ulega zmianie.

Oznaczanie *gęstości właściwej szkieletu gruntowego* (polegającej na określeniu objętość ciała stałego V_s) przeprowadza się metodą piknometryczną (za pomocą kolby cechowanej, pojemności 200-250 cm^3 i kształtu stożkowego; zasada oznaczania polega na określeniu różnicy masy kolby wypełnionej: wodą destylowaną oraz wadą destylowaną i próbką).

Wyznaczanie powierzchni właściwej.

Do wyznaczania powierzchni właściwej materiałów porowatych i ziarnistych stosuje się metody wykorzystujące zależność ilości zaadsorbowanej substancji, oporu przepływu i innych parametrów od wielkości powierzchni. Z aparaturowego punktu widzenia do najprostszych należy metoda polegająca na pomiarze prędkości cieczy i gazów przepływających przez przegrodę porowatą.

Najdokładniejszymi metodami określania powierzchni właściwej ciał porowatych są metody oparte na pomiarze adsorpcji gazów i par. W ostatnich latach technika pomiaru powierzchni właściwej uległa istotnym zmianom (metody wykorzystujące pojedynczo produkowane szklane przyrządy pomiarowe zastępuje się przyrządami zautomatyzowanymi, które są produkowane seryjnie [Aksielrud, Altszuler, 1987]).

Metody statyczne określania powierzchni właściwej oparte na pomiarze stopnia adsorpcji dzieli się na objętościowe i masowe. Podstawą wszystkich metod adsorpcyjnych jest wyznaczenie izoterm adsorpcji w warunkach głębokiej próżni. Pomiar ilości zaadsorbowanego gazu dokonuje się, mierząc zmianę jego objętości (metoda objętościowa), lub na podstawie przyrostu masy adsorbentu (metoda masowa). Powierzchnię próbki określa się z następujących zależności:

metoda objętościowa

$$A = \frac{10^{-20}}{22414} q N_A A_m$$

metoda masowa

$$A = \frac{10^{-20}}{M} q N_A A_m$$

gdzie: q - masa lub objętość adsorbentu potrzebna do pokrycia powierzchni próbki warstwą jednocząsteczkową (monowarstwą), odniesiona do jednostki masy tej próbki (ciała stałego), N_A - liczba Avogadra, A_m — powierzchnia zajmowana na sorbencie przez cząsteczkę adsorbentu (powierzchnia siadania), M — masa molowa adsorbentu.

Powierzchnię właściwą ciał porowatych można wyznaczać, znając ilość zaadsorbowanego roztworu. Metodę tę można stosować tylko wtedy, gdy rozpuszczalnik nie adsorbuje się na powierzchni ciała porowatego. W tym przypadku interpretacja izoterm adsorpcji jest wyjątkowo łatwa i powierzchnię właściwą można obliczyć z zależności

$$a = \frac{qN_A A_m}{M}$$

gdzie: q - pojemność monowarstwy (masa adsorbentu potrzebna do pokrycia powierzchni próbki monowarstwą, odniesiona do jednostki masy próbki); M - masa cząsteczkowa sorbatu; N_A - liczba Avogadra, A_m - powierzchnia siadania.

Sorbatami stosowanymi do badań są najczęściej kwasy tłuszczowe, jod i barwniki. Wyznaczanie powierzchni właściwej na podstawie adsorpcji z roztworów przewyższa inne metody prostotą aparatury. Jednakże trudności w określaniu warunków powstawania monowarstwy, kłopoty ze znalezieniem danych o orientacji cząsteczek sorbatu w warstwie sorpcyjnej oraz możliwość pojawienia się efektu sitowego (w przypadku adsorpcji dużych cząsteczek sorbatu) ograniczają zakres stosowalności metody wyłącznie do badań porównawczych.

Dla potrzeb badania próbek gruntu najczęściej stosuje się oznaczanie całkowitej powierzchni właściwej *metodą sorpcji błękitu metyloвого* (zgodnie z *PN-88/B-04481*). Zasada oznaczania polega na przyjęciu, że całkowita powierzchnia właściwa gruntów (ale i innych ciał porowatych w tym odpadów stałych) równa jest sumie rzutów powierzchni poszczególnych cząsteczek błękitu metylowego, zaadsorbowanych przez grunt (w stanie wysycenia) w postaci warstwy jednocząsteczkowej. Powierzchnię właściwą odnosi się do 1 g masy gruntu, wysuszonego do stałej masy w temperaturze 105-110 °C, jako iloczyn pojemności sorpcyjnej (MBC) oraz współczynnika k_1 (którego wartość przyjmuje się $k_1=20,94 \text{ m}^2/\text{g}$). Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, których różnica wartości nie przekracza 25% wartości średniej, podaje się w [$\text{m}^2/\text{g s.m.}$].

Określanie uziarnienia (składu granulometrycznego)

Dla potrzeb badania próbek gruntu najczęściej stosuje się (zgodnie z *PN-88/B-04481*) oznaczanie uziarnienia (składu granulometrycznego) metodami:

- *analizy sitowej* polegającą na przesiewaniu powietrznie suchej próbki odpadu przez komplet sit laboratoryjnych, o wymiarach boków oczek kwadratowych: 40; 25; 10; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,10; oraz 0,071 lub 0,063 mm (zgodnie z *PN-80/M-94008*), a następnie ważeniu poszczególnych frakcji na wadze laboratoryjnej i obliczaniu zawartości poszczególnych frakcji w [%]) lub
- *analizy areometrycznej* (sedymentacyjnej), polegającą na oznaczaniu prędkość opadania cząstek gruntowych w środowisku wodnym poprzez pomiar (za pomocą aerometru) zmian gęstości zawiesiny. Analiza aerometryczna służy do oznaczania zawartości cząstek o średnicach zastępczych mniejszych niż 0,06 lub 0,074 mm gruntów spoistych, o zawartości części organicznych $I_{om} < 2\%$.

Wyznaczanie przepuszczalności i współczynnika przepływu w izotropowych i anizotropowych ciałach porowatych

Przepuszczalność ciał porowatych wyznacza się na podstawie przepływu cieczy i gazów przez te ciała. W zależności od warunków, w których odbywa się przepływ przez dany

materiał porowaty, przepuszczalność wyznacza się, badając przepływ określonych cieczy i gazów pod odpowiednim ciśnieniem (zmniejszonym, atmosferycznym lub wyższym od atmosferycznego) i w odpowiedniej temperaturze [Aksielrud, Altszuler, 1987].

2.1.4. Nasycanie kapilarne ciał porowatych

Oddziaływanie cieczy i ciał stałych rozpoczyna się od zwilżania ciał stałych, rozptywu cieczy po powierzchni kontaktu i nasycania porów. Zwilżanie powierzchni jest warunkiem, który musi być spełniony, aby mogło się odbywać samorzutne nasycanie ciał stałych pod działaniem sił kapilarnych [Aksielrud, Altszuler, 1987]. Nasycanie kapilarne ma ważne lub nawet podstawowe znaczenie w procesach technologicznych przemysłu chemicznego, przerobu ropy naftowej i petrochemii, w przerobie skał i minerałów, w metalurgii, w przetwórstwie drewna oraz w przemyśle lekkim.

Struktura rzeczywistych ciał porowatych jest mocno zróżnicowana i złożona. Do opisu procesów nasycania wykorzystuje się *modele ciała porowatego*, które w różnym stopniu są zbliżone do struktury określonych rzeczywistych ciał porowatych [Aksielrud, Altszuler, 1987; Aksielrud, Łysiański, 1978; Van Brakel, 1975].

Najprostszym modelem ciała porowatego jest zespół przelotowych kapilar o jednakowej średnicy. Modelowi temu odpowiadają szklane kapilary. Model ten można z powodzeniem stosować także do opisu procesu nasycania takich materiałów anizotropowych jak drewno, papier, porowate elementy rur wymienników ciepła itp.

2.1.5. Dyfuzja substancji rozpuszczonej w ciałach kapilarno-porowatych

W monografii Bruka [Bruck, 1973] omówiono procesy technologiczne, w których dyfuzyjne i konwekcyjne przenoszenie substancji rozpuszczonej jest silnie hamowane. Procesy takie występują m.in. podczas wydobywania ze złóż cennych składników, w metalurgii oraz w przemyśle chemicznym, spożywczym i farmaceutycznym jak i w przypadku unieszkodliwiania odpadów stałych poprzez ich przemycanie (ekstrakcje substancji łatwo rozpuszczalnych). Z punktu widzenia inżynierii chemicznej, są to przede wszystkim procesy: ekstrakcji substancji rozpuszczonej z ciał porowatych, regeneracji rozpuszczalników i przemycania osadów. Ze względu na budowę ciała porowate można podzielić na:

- ciała, przez które utrudniony (lub wręcz niemożliwy) jest przepływ cieczy pod działaniem gradientu ciśnienia, a przenoszenie masy następuje tylko przez dyfuzję;
- ciała, w których możliwy jest przepływ cieczy, a przenoszenie masy następuje przez dyfuzję i konwekcję.

Dyfuzja w pojedynczej kapilarze

Pojedyncza kapilara przelotowa o przekroju kołowym wypełniona jest roztworem substancji o stężeniu C_0 . Kapilarę tę umieszcza się w cieczy o stężeniu $C_1 < C_0$. W kierunku obu końców kapilary zaczyna się dyfuzyjny ruch substancji rozpuszczonej. Opisem matematycznym tego przenoszenia masy jest drugie prawo Fick'a i określone warunki brzegowe.

Ekstrakcja substancji rozpuszczonej z ciał kapilarno-porowatych

Ciało kapilarno-porowate jest złożonym układem kapilar o różnej długości i średnicy, a budowa jego zależy od pochodzenia, właściwości i procesów technologicznych, którym zostało ono wcześniej poddane. W wielu procesach technologicznych ciała porowate zapelniają się roztworem określonej substancji. W następnym etapie substancja ta musi być wyekstrahowana z ciała porowatego, gdyż albo przedstawia ona określoną wartość, albo też pożądane jest, aby ciało stałe nie zawierało tej substancji (jak to ma miejsce w przypadku unieszkodliwiania odpadów za pomocą procesu ekstrakcji).

Substancję tę wydobywa (usuwa) się podczas kontaktu ciała porowatego z czystym rozpuszczalnikiem lub roztworem o odpowiednio małym stężeniu substancji ekstrahowanej. Opis matematyczny kinetyki ekstrakcji znacznie upraszcza się, gdy ciało jest izotropowe, tzn. gdy wartość współczynnika dyfuzji we wszystkich kierunkach jest taka sama. Budując modele matematyczne, należy starać się zastąpić rzeczywiste ciała kapilarno-porowate postacią prostszą, dla której możliwe jest uzyskanie rozwiązania analitycznego. Należy także wybrać metodę uśrednienia stężenia dla polidispersyjnej mieszaniny ziaren oraz przyjęć średni promień ziaren lub funkcję rozkładu średnic.

Szybkość ekstrakcji związana jest nie tylko z rozmiarami i parametrami strukturalnymi. Istotne znaczenie odgrywa także stężenie substancji ekstrahowanej w głównej masie cieczy (poza ciałem porowatym), które może ulegać zmianie podczas procesu.

Pomimo przedstawionych trudności opracowano modele matematyczne dobrze opisujące rzeczywiste procesy ekstrakcji [Aksielrud, Altszuler, 1987].

Analizując dyfuzję w kapilarach ciała porowatego lub koloidalnego, należy przyjąć model budowy tych ciał możliwie dobrze uwzględniający wszystkie specyficzne cechy ich struktury. Jak już wcześniej podano można wyróżnić dwa podstawowe modele ciał porowatych: ciała porowate zbudowane z zespołu kul oraz ciała porowate będące zespołem kapilar (modele te przyjęto, wzorując się na hydraulice gruntów, gdzie odpowiednie modele mają nazwy - *grunt fikcyjny* i *grunt idealny*).

Model pierwszy (*model gruntu fikcyjnego* - ciało porowate zbudowane z zespołu kul) był opracowany i analizowany m.in. przez Towbinę, autorkę prac poświęconych dyfuzji w ciałach kapilarno-porowatych [vide Aksielrud, Altszuler, 1987]. Autorka ta określiła ilościowy wpływ na proces dyfuzji takich czynników jak porowatość, krzywizna drogi dyfuzji oraz zmiana lepkości cieczy na skutek oddziaływania na ciecz ścianek kapilar.

Drugi z zaproponowanych modeli (*model gruntu idealnego*), oparty jest o założenie, że ciało porowate utworzone jest z zespołu kapilar. Najprostszym przypadkiem tego modelu jest zespół cylindrycznych kapilar o jednakowym promieniu i długości. Model ten dobrze opisuje ciała pochodzenia roślinnego, w których substancja ekstrahowana jest zgromadzona w kapilarach. Jest on jednak mało przydatny do opisu struktury minerałów czy odpadów.

Ekstrakcja substancji rozpuszczonej z kapilar za pomocą przepływającej cieczy

Pierwszym, najszybszym etapem procesu ekstrakcji substancji rozpuszczonej z warstwy ziaren porowatych jest wydobycie roztworu z przestrzeni międzyziarnowych. Drugi, powolny i długotrwały etap procesu związany jest z ekstrakcją substancji rozpuszczonej z kapilar ziaren porowatych.

Przedstawione zależności mogą być przydatne przy opisywaniu czynności technologicznej jaką jest przemywanie osadów lub *unieszkodliwianie odpadów (poprzez ich przemywanie)* z przestrzeni międzyziarnowej złoża ziaren pełnych, nieporowatych.

Proces przebiegający w kapilarze walcowej.

Jeżeli rozkład prędkości cieczy w całym przekroju kapilary byłby jednakowy (przepływ tłokowy), to wyparcie roztworu z kapilary odbywałoby się z taką samą szybkością w każdym punkcie przekroju. Ruch masy w kapilarze można by wtedy opisać zależnością [Aksielrud, Altszuler, 1987]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

której rozwiązanie jest następujące:

$$C = C_0 \text{ dla } z > u\tau$$

$$C = C_1 \text{ dla } z < u\tau$$

gdzie: C_0 - stężenie początkowe cieczy w kapilarze; C_1 - stężenie cieczy ekstrahującej;
 u - prędkość liniowa cieczy w kapilarze w kierunku osi z .

Czas całkowitego wyekstrahowania w tym przypadku wyniesie:

$$\tau_0 = \frac{l}{u}$$

gdzie: l - długość kapilary.

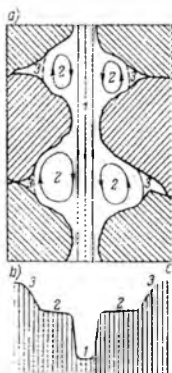
Natomiast bezwymiarowy czas całkowitego wyekstrahowania:

$$t = \frac{u\tau}{l} = 1$$

W przypadku, gdy przepływ cieczy przez kapilarę jest uwarstwiony (laminarny) profil prędkości przepływającej cieczy jest paraboliczny i wydobywanie substancji rozpuszczonej będzie odbywało się nierównomiernie na danym poprzecznym przekroju kapilary.

Proces przebiegający w rzeczywistych kapilarach

Znacznie bardziej skomplikowany jest proces przebiegający w rzeczywistych kapilarach, których kształt różni się od cylindra. Takie kapilary można rozpatrywać jako zespół szeregowo połączonych nieregularnych kapilar o dużym i małym przekroju.



Rysunek 1 Rozmieszczenie stref przepływu podczas przemywania osadu (a) oraz przykładowy rozkład stężeń (b).

Analizując pole prędkości w kapilarze można wydzielić trzy wyraźne strefy (obszary; numeracja zgodnie z rys. 1):

- 1) strefę intensywnego przepływu, znajdującą się w osiowej części kapilary;
- 2) strefę wirów (ruchu cyrkulacyjnego cieczy);
- 3) strefę zastoju, w której ciecz jest w bezruchu.

Pierwszym etapem ekstrakcji z takiej kapilary jest wyparcie roztworu ze strefy 1, które stwarza warunki do ruchu masy substancji rozpuszczonej ze strefy 2 do 1 oraz ze strefy 3 do 2. Mechanizm przenoszenia masy jest różnorodny. Ze strefy 2 do 1 przenoszenie jest typowym procesem konwekcyjnym. W strefie 2, ze względu na istniejące w niej wiry, można przyjąć, że stężenie substancji ekstrahowanej jest stałe w całej objętości. Ruch masy ze strefy 3 do 2 odbywa się przez dyfuzję, a stężenie w strefie 3 spada w kierunku osi kapilary (rys. 1 b). W strefach zastoju, których jest wiele w rzeczywistych kapilarach, substancja ekstrahowana zatrzymywana jest najdłużej.

Z opisanego mechanizmu przemywania osadu i z rys. 1 widać, jak trudne jest stworzenie modelu matematycznego, który dawał by wyniki zgodne z wynikami doświadczeń. Jeżeli już ustali się analityczny związek między zawartością w kapilarach substancji rozpuszczonej i czasem, to będzie on zawierał dużą liczbę parametrów zależnych od budowy geometrycznej wszystkich trzech stref kapilary. Poza tym stwierdzono [Aksielrud, Altszuler, 1987], że w zależności od wartości liczby Re możliwe jest przemieszczanie się linii rozdziału stref.

2.1.6. Mechanizm i kinetyka dyfuzji, której towarzyszy nasycanie kapilarne

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój hydrometalurgicznych i geotechnologicznych metod wydobywania kopalin. Wśród nich ważne miejsce zajmują metody wykorzystujące ekstrakcję rozpuszczalnych składników z ciał porowatych pochodzenia naturalnego i przemysłowego. Dotyczy to ekstrakcji z rud bezpośrednio w ich złożu, z rud wydobytych na powierzchnię i rozdrobnionych, ze skał płonnych, z różnego rodzaju półwyrobów z porowatych ziaren spieków glinowych itd. [Aksielrud, Altszuler, 1987].

Stały wzrost zapotrzebowania na metale wymaga sięgania po coraz uboższe rudy, a nawet po odpady, które wcześniej składowano na hałdach. Mała zawartość w takich rudach składników cennych powoduje, że pirometalurgiczne metody ich wydobycia są nieekonomiczne. W wielu takich przypadkach alternatywną metodą może okazać się ekstrakcja. Na przykład wydobycie miedzi metodami klasycznymi ze wzbogaconych rud jest rentowne wówczas, gdy jej zawartość wynosi 0,8 %; natomiast ekstrakcyjne wydobycie miedzi z odpadów jest ekonomicznie uzasadnione już dla stężeń 0,3 % [Aksielrud, Altszuler, 1987].

Dużą rolę w takim przypadku będzie miało opracowanie i zastosowanie racjonalnych technologii, opartych na gruntownej znajomości mechanizmu i kinetyki procesu.

Na kontakt rozpuszczalników i reagentów z substancją ekstrahowaną oraz na ich oddziaływanie zasadniczy wpływ ma struktura i właściwości nośnika. Siły kapilarne działające na ciecz w porowatych rudach zależą od wielkości porów, zwilżalności i napięcia powierzchniowego cieczy, a prędkość przesuwania się cieczy zależy ponadto od rozpuszczalności gazu i dyfuzji w ekstrakencie.

Wymienione powyżej właściwości nośników, cieczy ekstrakcyjnej i gazów należy szczególnie uwzględniać przy opracowaniu technologii, w których podstawowym etapem jest

ekstrakcja rozpuszczalnikiem wnikającym w głąb ziaren nośnika pod działaniem sił kapilarnych.

Ze względów praktycznych w przypadku unieszkodliwiania odpadów niezbędne jest opracowanie metod sterowania procesami ekstrakcji umożliwiającymi ich przyspieszenie i intensyfikację.

Podczas ekstrakcji ciał stałych z porowatego nośnika przestrzeń porowatą mogą wypełniać różne układy wielofazowe: ciało stałe-ciecz; ciało stałe-gaz-ciecz oraz ciało stałe-ciecz-ciecz.

Procesy ekstrakcji, w których przestrzeń porowata jest wypełniona ciałem stałym i cieczą, były szczegółowo badane przez wielu badaczy. Najważniejsze wyniki i uogólnienia teoretyczne można spotkać w monografiach Aksielruda i Łysiańskiego [Aksielrud, Altszuler, 1987; Aksielrud, Łysiański, 1978].

2.1.7. Ekstrakcja ciał stałych ze środowiska porowatego.

Metody ekstrakcji. Rodzaje struktur porowatych.

W rozdziale tym omówione są niektóre metody technologiczne [Aksielrud, Altszuler, 1987], polegające na rozpuszczaniu wybranych substancji bezpośrednio w złożu i ekstrakcji ich ze złoża. Metody te powszechnie stosowane w podziemnej ekstrakcji ciał stałych, mogą znaleźć zastosowanie również w unieszkodliwianiu odpadów metodami ekstrakcji. W obu przypadkach głównym celem działań technologicznych jest „uzyskanie” możliwie największej ilości ekstrahowanego ciała stałego. Przy ekstrakcji podziemnej jest to pozyskiwanie surowców, natomiast w przypadku unieszkodliwiania odpadów jest to możliwie najbardziej efektywne usunięcie zawartych w odpadach zanieczyszczeń powodujących zagrożenie dla środowiska.

Do metod stosowanych w podziemnej ekstrakcji ciał stałych należy zaliczyć:

1. Przepływ przez złożo porowate cieczy o wybiórczej rozpuszczalności w stosunku do składników złoża i wyprowadzenie rozpuszczonego składnika poza złożo w postaci roztworu.
2. Przepływ cieczy przez szczeliny utworzone z wykorzystaniem hydraulicznego torpedowania odwiertu i ekstrakcja ciała stałego (kierunek ruchu masy prostopadły jest do ścianek odwiertu).

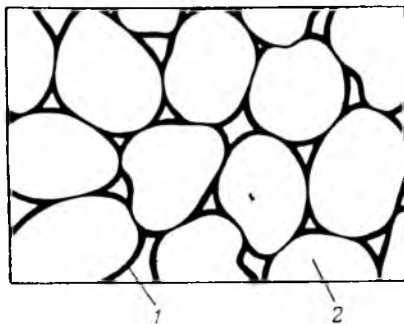
Warunkiem realizacji pierwszej metody eksploatacji, jest odpowiednio duża przepuszczalność złoża. Drugą z prezentowanych metod stosuje się natomiast wtedy, gdy przepuszczalność złoża jest mała. W obu przypadkach złożo zawierające substancję ekstrahowaną powinno być ograniczone z góry i z dołu warstwami nieprzepuszczalnych skał. Proces ekstrakcji jest bardzo utrudniony, jeżeli produktem reakcji rozpuszczalnika z substancją ekstrahowaną jest ciało stałe, które ekranuje powierzchnię rozpuszczaną, wypełnia pory złoża lub ziaren, lub tworzy warstwę nieprzepuszczalną.

Struktury ciał porowatych są bardzo różnorodne. Z punktu widzenia omawianych procesów ekstrakcji jedną z najważniejszych cech struktury porowatej jest *rozmieszczenie ciała stałego*. Wierigin [Wierigin, 1962] wyróżnia dwa skrajne przypadki:

1. *Rozmieszczenie blonkowe (warstewkowe)* - określa rozmieszczenie, ciała stałego w postaci cienkiej warstwy pokrywającej inertne ziarna ciała stałego (rys. 2). Takie rozmieszczenie może być skutkiem krystalizacji podczas przepływu przez grunt roztworów nasyconych.

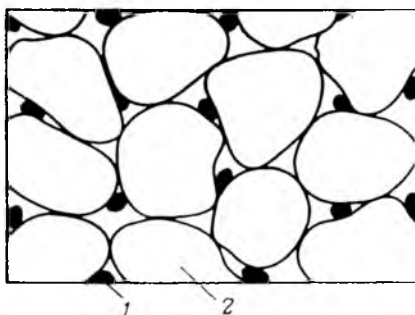
2. *Rozmieszczenie dyspersyjne* - określa równomierne rozłożenie ciała stałego w całym pokładzie (rys. 3).

Do zaproponowanych przez Wierigina dwóch przypadków rozmieszczenia ciała stałego należy dołączyć jeszcze jeden [Aksielrud, Altszuler, 1987], a mianowicie taki, w którym *substancja ekstrahowana zawarta jest w porach nośnika inertnego*, tworzącego złoże (rys. 4).



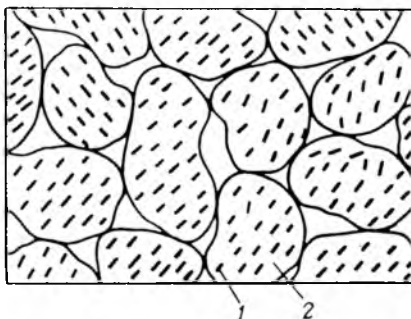
1 - warstewka rozpuszczana; 2 - ziarna inertne.

Rysunek 2 Schemat błonkowego rozmieszczenia substancji ekstrahowanej.



1 - ziarna rozpuszczane; 2 - ziarna inertne.

Rysunek 3 Schemat dyspersyjnego rozmieszczenia substancji ekstrahowanej.



1- substancja rozpuszczana; 2 - ziarna porowate inertne.

Rysunek 4 Złoże zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych substancją rozpuszczaną.

Przedstawiona klasyfikacja struktur nie jest ani pełną, ani też jedyną. Rzeczywiste rozmieszczenie ekstrahowanego ciała stałego w złożu może być znacznie różniące się od przedstawionych (w określonych przypadkach struktura rzeczywista łączy w sobie dwie lub nawet trzy struktury modelowe).

Stosunkowo najłatwiej można opisać kinetykę procesu ekstrakcji z pokładów mających pierwszą i drugą z opisanych struktur. W tym bowiem przypadku rozpuszczanie można opisać równaniem dyfuzji i konwekcji. Struktura trzecia jest mniej dogodna do opisu, ponieważ konieczne jest stosowanie równania dyfuzyjnego ruchu masy. W dalszej części pracy omówione zostaną modele matematyczne opisujące procesy ekstrakcji dla poszczególnych struktur złóż.

Blonkowe (warstewkowe) rozmieszczenie substancji ekstrahowanej

W gruncie o dobrej przepuszczalności prędkość cieczy u w porach jest wystarczająco duża, aby można było pominąć dyfuzję wzdluzną i pole stężeń w cieczy przepływającej przez złożę opisać zależnością:

$$\frac{dC_1}{d\tau} + u \frac{\partial C_1}{\partial x} = q \quad (1)$$

gdzie: $C_1 = C_1(x, \tau)$ - stężenie ciała stałego w cieczy, q - wydajność źródła ciała stałego (masa ciała stałego przechodząca do roztworu w jednostce czasu z jednostki swobodnej objętości złoża).

W przypadku gdy rozpuszczanie ciała stałego jest procesem fizycznym, pole stężenia w cieczy przepływającej przez złożę możemy opisać zależnością:

$$q = ka(C_s - C_1)$$

gdzie: k - współczynnik wnikania masy, a - powierzchnia wymiany masy w jednostce objętości złoża, C_s - stężenie nasycenia.

W przypadku rozpuszczania chemicznego szybkość procesu limitowana jest przebiegiem reakcji chemicznej i może być obliczona z zależności:

$$q = kaC_1^n$$

gdzie: C_1 - stężenie rozpuszczalnika, n - rząd reakcji chemicznej.

Równanie (1) można uprościć [Aksielrud, Altszuler, 1987], wprowadzając nową zmienną $\theta = \tau - x/u$ (θ - czas liczony od momentu dotarcia cieczy do punktu o współrzędnej x):

$$u \frac{\partial C_1}{\partial x} = q$$

Wymienione zależności należy uzupełnić równaniem kinetyki rozpuszczania:

$$-\frac{\partial m}{\partial \tau} = qn$$

gdzie: m - masa ciała rozpuszczanego, znajdującego się w postaci fazy stałej w jednostce objętości złoża w chwili czasu τ , n - współczynnik równy stosunkowi odpowiadających sobie mas reagentów, dla rozpuszczania fizycznego $n = 1$.

Model matematyczny rozpuszczania fizycznego.

Wierigin [Wierigin, 1962] założył, że proces ekstrakcji przebiega wieloetapowo.

Etap pierwszy przebiega w czasie $0 \leq \tau \leq \tau_1$ (τ_1 - czas całkowitego rozpuszczenia składnika ekstrahowanego w warstwie wlotowej cieczy tzn. dla $x = 0$). Podczas tego etapu substancja ekstrahowana w różnych ilościach występuje w poszczególnych punktach złoża.

W etapie drugim, przebiegającym w czasie $\tau > \tau_1$, w obszarze $0 \leq x \leq l$ brak jest składnika ekstrahowanego, natomiast jest on w obszarze $x \geq l$ (l - współrzędna granicy obszarów: całkowicie wyekstrahowanego i zawierającego substancję ekstrahowaną w postaci fazy stałej). Gdy l osiągnie wartość L (L - grubość złoża) proces się kończy. Zagadnieniem podstawowym jest wyznaczenie zależności $l=l(\tau)$.

Dla etapu pierwszego obowiązują następujące zależności:

$$\begin{aligned} u \frac{\partial C_1}{\partial x} &= ka(C_s - C_1), & C_1 &= C_1(x, \tau) \\ -\frac{\partial m}{\partial \tau} &= ka(C_s - C_1), & m &= m(x, \tau) \\ C_1(0, \tau) &= C_0, & m(x, 0) &= m_0 \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie m_0 - początkowa zawartość ciała stałego w złożu.

Rozwiązaniem układu równań (2) jest następujący zespół zależności:

$$\begin{aligned} \frac{C_s - C_1}{C_s - C_0} &= e^{-\frac{kax}{u}} \\ 1 - \frac{m}{m_0} &= \frac{\tau}{\tau_1} e^{-\frac{kax}{u}}, & \tau_1 &= \frac{m_0}{ka(C_s - C_0)} \end{aligned} \quad (3)$$

W drugim etapie procesu czoło stężenia przemieszcza się wzdłuż osi x . Etap ten można opisać następującym układem równań [Wierigin, 1962]:

$$\begin{aligned} u \frac{\partial C_1}{\partial x} &= ka(C_s - C_1), & C_1 &= C_1(x, \tau) \\ -\frac{dm}{d\tau} &= ka(C_s - C_1), & m &= m(x, \tau) \\ C_1(l, \tau) &= C_0, & m(l, \tau) &= m_0 \end{aligned} \quad (4)$$

Rozwiązanie tego układu ma postać:

$$\begin{aligned} \frac{C_s - C_1}{C_s - C_0} &= e^{-\frac{ka(x-l)}{u}} \\ 1 - \frac{m}{m_0} &= e^{-\frac{ka(x-l)}{u}}, & l &= \frac{C_s - C_0}{m_0} u(\tau - \tau_1) \end{aligned} \quad (5)$$

Prędkość przesuwania się strefy całkowicie pozbawionej substancji wyekstrahowanej można obliczyć z zależności:

$$v = \frac{dl}{d\tau} = u \frac{C_s - C_0}{m_0} \quad (6)$$

Przedstawiony model matematyczny, z uwagi na konieczność uproszczeń, jest obarczony wadami, z których do podstawowych należy zaliczyć:

1. czasy τ i t okazały się w modelu tożsamymi,
2. równania (3) i (5) obowiązują w obszarze $0 < x < \infty$ pomimo, że do czasu τ ciecz wypełnia tylko część złoża o grubości $u\tau$,
3. równanie (6) traci sens, gdy $(C_s - C_0)/m_0 > 1$, gdyż oznacza ono wtedy, że prędkość przesuwania się granicy obszaru wyekstrahowanego v jest większa od prędkości rozpuszczalnika u .

Model matematyczny procesu rozpuszczania z reakcją chemiczną.

Dla omawianego przypadku można zapisać następujący układ równań:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + u \frac{\partial C_1}{\partial x} &= -kaC_1^n \\ \frac{\partial m}{\partial \tau} &= -kanC_1^n \end{aligned} \quad (7)$$

Rozwiązanie powyższego układu równań otrzymamy po jego scałkowaniu, uwzględniając oczywiście warunki brzegowe obowiązujące dla każdego z dwóch etapów.

Z najprostszym przypadkiem obliczeń mamy do czynienia, gdy $n = 1$, gdyż wtedy układ równań (7) jest liniowy. Otrzymane dla tego przypadku rozwiązanie jest analogiczne do rozwiązania uzyskanego dla rozpuszczania fizycznego. Należy wówczas zastąpić względną różnicę stężeń $(C_s - C_1)/(C_s - C_0)$ stosunkiem stężeń C_1/C_0 (C_0 - początkowe stężenie reagenta). Warto także zaznaczyć, że dla $n=1$ całkowanie równania (7) dla każdego etapu procesu może być wykonane według tych samych reguł, które były podane dla rozpuszczania fizycznego.

Dyspersyjne rozmieszczenie substancji ekstrahowanej

Model matematyczny procesu rozpuszczania dyspersyjnie rozmieszczonej substancji i jej ekstrakcji ze złoża opracował Wierigin [Wierigin, 1962].

Dla omawianego przypadku można zapisać następujący układ równań:

$$\begin{aligned} -\frac{dm}{d\theta} &= ka(C_s - C_1) \\ u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial m}{\partial \theta} &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Zasadniczą cechą różniącą proces rozpatrywany od poprzedniego jest stałe zmniejszanie się w czasie procesu wielkości d ziaren rozpuszczanych, a w związku z tym - powierzchni

właściwej a , oraz współczynnika wnikania masy k . Dla wymienionych wielkości przyjęto następujące zależności:

$$d \sim m^{1/3}, a \sim m^{2/3}, k \sim m^{1/6} \quad (9)$$

Ostatnia z wymienionych zależności wynika z opisanego w literaturze [Aksielrud, Altszuler, 1987] równania $Sh \sim -\sqrt{Re}$. Zależności (9) są słuszne tylko przy założeniu, że podczas procesu kształt ziaren rozpuszczanych nie ulega zmianie. W warunkach przepływu cieczy obok nieruchomych rozpuszczanych ziaren, kontaktujących się z ziarnami nośnika, zmiana kształtu ziaren jest nieunikniona. Z tego wynika, że uwzględniając zależności (9) w układzie równań (8) można uzyskać jedynie znacznie uproszczone rozwiązanie.

Złoże zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych substancją rozpuszczaną

Z uwagi na skomplikowany opis omawianego przypadku, przyjmuje się następujące założenia upraszczające:

1. Rozmieszczenie substancji ekstrahowanej jest równomierne w całej objętości ziaren nośnika.
2. Ziarna nośnika porowatego są izotropowe.
3. Charakterystyka złoża zbudowanego z ziaren nośnika nie zmienia się podczas procesu (jest to spełnione wówczas, gdy substancja ekstrahowana znajduje się tylko w porach nośnika).
4. Można pominąć dyfuzję wzdłużną (wzdłuż grubości złoża, co dla rozpatrywanego przypadku jest jeszcze bardziej słuszne niż dla przypadków rozpatrywanych poprzednio).
5. Dla rozpatrywanego układu obowiązuje zależność $(C_s - C_1)/m_0 \ll 1$. Można więc przyjąć, że cała masa ciała stałego zawartego w nośniku może być wyekstrahowana.
6. Złoże składa się z ziaren jednakowej wielkości. Założenie to istotnie ogranicza zakres stosowania otrzymanego rozwiązania.

W przypadku rozpuszczania fizycznego proces opisać można następującym układem zależności:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho)}{\partial \theta} &= 4\pi R^2 D_m \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \\ -D_m \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} &= k(C_i - C_1) \\ u \frac{\partial C_1}{\partial x} &= a D_m \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \end{aligned} \quad (10)$$

gdzie: C - stężenie substancji ekstrahowanej w ciele porowatym, C_1 - stężenie cieczy przepływającej przez złoże, ρ - masa substancji ekstrahowanej zawarta w jednostce objętości ziarna, $m_0 = \rho(1-\varepsilon)$, D_m - współczynnik dyfuzji w ciele porowatym, C_i - stężenie na powierzchni ziarna, a - powierzchnia ziaren zawarta w jednostce objętości złoża, $a = 3(1-\varepsilon)/R$, R - promień ziarna.

Zgodnie z pierwszym równaniem układu (10) szybkość zmian zawartości substancji ekstrahowanej w ziarnach porowatych jest równa szybkości odprowadzania tej substancji z

powierzchni nośnika do przepływającej cieczy. Drugie równanie wyznacza ilość masy przeniesionej z powierzchni ciała stałego. Równanie trzecie opisuje wzrost stężenia roztworu spowodowany doprowadzaniem do niego substancji rozpuszczonej z nośnika porowatego.

Metoda funkcji charakterystycznych

Przedstawione poprzednio zależności opisujące kinetykę ekstrakcji, oparte były na określonych założeniach upraszczających (przede wszystkim związanych z rozmieszczeniem składnika rozpuszczonego w inertym ośrodku porowatym). W oparciu o te założenia budowane były modele wyidealizowane. Rzeczywiste rozmieszczenie substancji rozpuszczonej w nośniku może znacznie różnić się od schematów przed stawionych na rys. 2 - 4. Jeżeli jednak ten inny sposób rozmieszczenia substancji ekstrahowanej jest jednakowy w całym złożu, możliwe jest (po przyjęciu właściwych założeń) opracowanie odpowiadającego mu modelu wymiany masy. W przeciwnym przypadku tworzenie modelu musi być poprzedzone odpowiednią procedurą. Najpierw należy określić uogólnione funkcje charakterystyczne, które z wystarczającą dokładnością będą wyznaczały zdolność złoża do oddawania rozpuszczalnych składników. Następnie wykonuje się odpowiednie badania i dopiero na ich podstawie tworzy model matematyczny kinetyki procesu.

Podstawową wielkością różniącą zależności opisujące kinetykę ekstrakcji jest funkcja, której charakter jest związany z rozmieszczeniem substancji ekstrahowanej. W przypadku złożonego rozmieszczenia, którego nie można opisać analitycznie, doświadczalne wyznaczenie tej funkcji jest jedynym sposobem rozwiązania problemu.

W odróżnieniu od poprzednich rozważań analizując wymieniany już układ równań (8) przyjmijmy, że współczynniki k oraz a są nieznaną (lub stanowią trudną do określenia) funkcją masy m [Aksielrud, Altszuler, 1987]. Całkując pierwsze równanie układu (8), otrzymamy:

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{k(m)a(m)} = \int_0^{\tau} (C_s - C_1) d\tau \quad (11)$$

Przyjmując, że każda ze stron równania (11) jest pewną funkcją N , otrzymamy:

$$N = -\int_{m_0}^m \frac{dm}{k(m)a(m)} \quad (12, 13)$$

$$N = \int_0^{\tau} (C_s - C_1) d\tau$$

Z równań (12) i (13) wynikają następujące podstawowe właściwości funkcji N :

- Dla czasu $\tau = 0$ otrzymamy $m = m_0$, $N = 0$.
- Wraz z wzrostem czasu τ funkcja N rośnie, osiągając pewną wartość maksymalną N_{\max} .

Maksymalną wartość funkcji N_{\max} określa równanie (13), gdy górna granica całkowania $m = 0$ i wartość ta jest niezależna od stężenia fazy ciekłej. Dzięki temu wartość N_{\max} może być określona dla dowolnego charakteru zmian „siły napędowej

procesu” - $(C_s - C_1)$, jeżeli tylko znany jest czas τ_1 , dla którego m staje się równe zero. W szczególnym przypadku:

$$N = \int_0^{\tau} (C_s - C_1) d\tau = (C_s - C_0)\tau_1 = t_1$$

gdzie $t_1 = (C_s - C_0)\tau_1$ – parametr czasu

- Zgodnie z równaniem (12) funkcja N , jest jednoznacznie określona przez masę m , która po czasie τ zawarta jest w danym punkcie złoża. Wynika z tego, że N jest złożoną funkcją czasu $N = N[m(\tau)]$

Zmiana wartości stężeń wpływa na charakter zależności $m = m(\tau)$; nie wpływa jednak na zależność funkcji $N(m)$, gdyż *jest ona inwariantna w stosunku do zmian stężeń*.

Po podstawieniu do drugiego równania układu (8) zależności: $C_s - C_1 = \frac{\partial N}{\partial \tau}$ otrzymamy:

$$-u \frac{\partial^2 N}{\partial x \partial \tau} + \frac{\partial m}{\partial \tau} = 0$$

a po scałkowaniu:

$$-u \frac{\partial N}{\partial x} + m = A(x)$$

Uwzględniając, że jeżeli $t = 0 \rightarrow m = m_0$, $\partial N / \partial x = 0 \rightarrow A(x) = m_0$, można zapisać:

$$-u \frac{\partial N}{\partial x} = m_0 - m \quad (14)$$

Z równania (12) wynika, że $m = m(N)$. Uwzględniając powyższe zależności, całkę równania (14) dla pierwszego etapu procesu można napisać w postaci:

$$\frac{x}{u} = - \int_{N(0,\tau)}^{N(x,\tau)} \frac{dN}{m_0 - m(N)} \quad (15)$$

Po oznaczeniu całki nieoznaczonej prawej strony równania (15) jako $\Phi(N)$ i uwzględnieniu, że $N(0, \tau) = (C_s - C_0)t$ otrzymamy:

$$\Phi[N(t)] = \Phi(t) - \frac{x}{u} \quad (16)$$

Dla drugiego etapu procesu całkowanie równania (14) należy przeprowadzić przy innych niż w pierwszym etapie warunkach brzegowych. Dla drugiego etapu obowiązuje zależność:

$$\frac{x-l}{u} = - \int_{N(l,\tau)}^{N(x,\tau)} \frac{dN}{m_0 - m(N)}$$

Ponieważ dla $x = l$ masa $m = 0$, to $N(l, \tau) = N_{\max} = t_1$. Uwzględniając, że

$$l = u \frac{C_s - C_0}{m_0} (\tau - \tau_1) = u \frac{t - t_1}{m_0}$$

otrzymamy:

$$\Phi[N(t)] = \Phi(t_1) - \frac{x}{u} + \frac{t - t_1}{m_0} \quad (17)$$

Dla $\tau = \tau_1$ i dowolnych wartości pozostałych parametrów, wartość funkcji $\Phi[N(t)]$, obliczona z równań (16) i (17) jest taka sama. Można wykazać, że równania (16) i (17) nie zmieniają swej postaci także wtedy, gdy substancja ekstrahowana wypełnia ziarna nośnika porowatego.

Uogólnioną funkcję charakterystyczną Φ można wyznaczyć z wyników doświadczeń. W tym celu należy je przedstawić w postaci zależności stężenia cieczy wpływającej ze złoża od czasu, tzn.:

$$E = \frac{C_s - C_1}{C_s - C_0} = f(t) \quad (18)$$

Na podstawie tak przedstawionych wyników badań, rachunkowo lub graficznie (dla złoża o danej grubości L), można wyznaczyć funkcję:

$$N(t) = \int_0^t f(t) dt$$

Szukaną funkcję wyznaczamy z równań funkcyjnych (16) i (17).

Analizując przedstawione zależności można stwierdzić, że niemożliwe jest całkowite wyekstrahowanie substancji rozpuszczalnej. Jest to dość częsty przypadek i może on wynikać z ekranowania pewnej ilości substancji rozpuszczalnej przez inertny składnik złoża. Z analizy tej wynika również inna znana technologiczna prawidłowości - jeżeli produktem procesu ma być roztwór o dużym stężeniu, to musi się to odbyć kosztem obniżenia stopnia wyekstrahowania lub kosztem przedłużenia czasu trwania procesu.

2.2. Podstawy teoretyczne procesu rozpuszczania

2.2.1. Charakterystyka ogólna, pojęcia podstawowe

Rozpuszczaniem nazywa się [Aksielrud, Molczanow, 1981] heterogeniczne reakcje przebiegające między ciałem stałym i cieczą, którym towarzyszy przejście fazy stałej do roztworu. Proces ten wykorzystywany jest powszechnie w przemyśle chemicznym, choć często można spotkać się z nim także w metalurgii, przemyśle spożywczym i przemyśle budowy maszyn. W literaturze naukowej zgromadzono dużą liczbę informacji o rozpuszczaniu ciał stałych, przede wszystkim jednoskładnikowych. Ostatnio można zaobserwować intensywny rozwój badań kinetyki heterogenicznych reakcji chemicznych, w tym także prac dotyczących kinetyki procesu rozpuszczania. Znajomość zagadnień równowagi i kinetyki pozwala na budowanie modeli matematycznych opisujących proces, a w dalszej kolejności – jego optymalizację.

Rozpuszczanie ciał stałych można rozpatrywać jako proces fizykochemiczny. Z uwagi na technologiczny charakter niniejszej rozprawy, rozpuszczanie traktowane jest w niej, podobnie jak w inżynierii chemicznej, jako proces przemysłowy, w którym w odpowiednich ku temu

warunkach występuje zanik fazy stałej (substancji rozpuszczonej). Tak zdefiniowany proces różni się, więc zasadniczo od procesu ekstrakcji ciała stałego [Aksielrud, Łysiański, 1978].

W procesie ekstrakcji ciało stałe kontaktujące się z cieczą zbudowane jest z obojętnego (nierozpuszczalnego) nośnika, w którym znajduje się rozpuszczalna faza stała. Podczas procesu ekstrakcji rozpuszcza się i przechodzi do głównej masy roztworu tylko rozpuszczalny składnik fazy stałej; a porowaty, nierozpuszczalny nośnik pozostaje nienaruszony. Równania kinetyczne opisujące procesy rozpuszczania i ekstrakcji różnią się od siebie zasadniczo. Przez cały czas trwania procesu rozpuszczania substancja rozpuszczana kontaktuje się z przepływającą cieczą. W procesie ekstrakcji (ługowania) substancja rozpuszczana, w krótkim czasie traci kontakt z cieczą będącą w ruchu, gdyż granica kontaktu międzyfazowego nieprzerwanie przesuwa się w głąb ciała porowatego.

W procesie rozpuszczania substancja dyfundująca powinna spotykać na swej drodze niewielki opór warstwy dyfuzyjnej. Jeżeli proces rozpuszczania danej substancji przebiega w tzw. obszarze dyfuzyjnym, to zwiększając prędkość wzajemnego ruchu cieczy i ciała stałego, można znacznie zmniejszyć wielkość oporu dyfuzyjnego, a w konsekwencji zwiększyć szybkość procesu rozpuszczania.

W procesie ekstrakcji (ługowania) opór dyfuzyjny jest znacznie większy niż w przypadku rozpuszczania, gdyż cząsteczki dyfundujące muszą dodatkowo przebyć drogę, której długość wynosi średnio połowę średnicy ziarna nośnika. Z tego właśnie względu, zwiększając prędkość względnego ruchu faz, jedynie w ograniczonym zakresie można wpływać na szybkość procesu ekstrakcji. Dlatego z punktu widzenia kinetyki łatwiej jest prowadzić proces rozpuszczania niż ekstrakcji. Należy jednak zaznaczyć, że nie we wszystkich przypadkach obecność stałego, nierozpuszczalnego składnika w sposób istotny wpływa na przebieg procesu. Niewielkie ilości nierozpuszczalnych składników w ziarnach rozpuszczanych nie wpływają na proces, jeżeli w trakcie procesu domieszki te nie tworzą trwałego inertnego nośnika lub nie ekranują powierzchni rozpuszczanej. Prawa rządzące procesem rozpuszczania nie ulegają istotnym zmianom, jeżeli ciało rozpuszczane jest mechaniczną mieszaniną ziaren substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych.

Procesy rozpuszczania można klasyfikować na podstawie różnych kryteriów. Najbardziej ogólna klasyfikacja oparta jest na fizykochemicznej istocie oddziaływania faz, zgodnie z którą wyróżnia się rozpuszczanie fizyczne, chemiczne i elektrochemiczne.

W wyniku *rozpuszczania fizycznego* ciało stałe nie zmienia swojego składu chemicznego. Po rozpuszczeniu danej substancji w czystym rozpuszczalniku można ją odzyskać w postaci fazy stałej, wykorzystując do tego celu takie procesy jak odparowanie i krystalizacja.

Rozpuszczanie chemiczne jest heterogeniczną reakcją chemiczną przebiegającą w układzie ciało stałe - ciecz. Rozpuszczona w takim procesie substancja nie może być odzyskana w postaci fazy stałej metodami czysto fizycznymi.

Rozpuszczanie elektrochemiczne zachodzi wtedy, gdy procesowi rozpuszczania towarzyszy przenoszenie ładunków elektrycznych.

Procesy rozpuszczania są powszechnie stosowane w następujących celach technologicznych [Aksielrud, Mołczanow, 1981]:

- oddzielenie substancji rozpuszczalnych od nierozpuszczalnych zanieczyszczeń (operacja ta jest szeroko stosowana w przemyśle chemicznym, m. in. stanowi ona pierwszy etap produkcji soli mineralnych i nawozów sztucznych,
- przeprowadzenie do roztworów i ewentualnej ich przeróbki metodami stosowanymi w solnictwie,

- przeprowadzenie do roztworu składników rud (jest to pierwszy etap ich hydrometalurgicznego przetwarzania,
- otrzymanie w złożach soli komór o dużej objętości, do przechowania cieczy i gazów,
- przerobu substancji rozpuszczalnych (w tym także metali) w celu nadania im określonego kształtu i wielkości.

W wielu przypadkach, gdy mamy do czynienia z chemicznym i elektrochemicznym oddziaływaniem ciała stałego i rozpuszczalnika, procesowi rozpuszczania towarzyszy wydzielenie nowej fazy. Ciało stałe, ciecz lub gaz, powstające jako produkt rozpuszczania, mogą w sposób istotny wpływać na proces wymiany masy na granicy fazy stałej i ciekłej. Względnie mały wpływ na procesy międzyfazowe mają ciekłe produkty rozpuszczania. Stałe produkty rozpuszczania w znacznym stopniu zmniejszają szybkość procesu, szczególnie wtedy, gdy gromadzą się one na powierzchni ciała rozpuszczanego. Produkty gazowe z jednej strony intensyfikują mieszanie w pobliżu powierzchni rozpuszczanej, z drugiej jednak ekranują one tę powierzchnię od rozpuszczalnika. Dwoma zasadniczymi dla procesu rozpuszczania zagadnieniami są równowaga i kinetyka. *Równowaga* w układzie ciało stałe - ciecz osiągnięta jest wtedy, gdy potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej zrówna się z potencjałem fazy stałej. W stanie tym stężenie substancji rozpuszczanej w roztworze jest równe stężeniu nasycenia i zależy od właściwości substancji rozpuszczanej, rozpuszczalnika i temperatury procesu. *Kinetyka rozpuszczania* zajmuje się opisem matematycznym przebiegu procesu w czasie i określeniem szybkości procesu. Wydajność aparatów, w których prowadzi się proces rozpuszczania określa się także na podstawie znajomości kinetyki procesu. Najbardziej znanym sposobem zwiększenia wydajności aparatów do rozpuszczania jest rozdrobnienie ziaren fazy stałej, a w konsekwencji rozwinięcie powierzchni międzyfazowej (związane jest to jednak ze wzrostem kosztów procesów towarzyszących rozpuszczaniu, a mianowicie - rozdrabniania ciała stałego i oczyszczania roztworu).

2.2.2. Kinetyka rozpuszczania fizycznego

W procesie rozpuszczania fizycznego substancją rozpuszczaną w pierwszej kolejności nasyca się warstewka rozpuszczalnika znajdująca się w najbliższym otoczeniu ciała rozpuszczanego. Wraz ze wzrostem stężenia, gdy zbliża się ono do stężenia nasycenia, warstewka ta traci zdolność przyjmowania substancji rozpuszczanej i dalszy przebieg procesu uzależniony jest od odprowadzania produktu rozpuszczania od warstewki przyściennej do głównej masy rozpuszczalnika. Przenoszenie ciała stałego w tej części procesu odbywa się w wyniku dyfuzji lub konwekcji [Aksielrud, Mołczanow, 1981]. Właśnie w tym etapie mamy do czynienia z dyfuzją w procesie rozpuszczania. W 1855 r. Fick zdefiniował prawo, zgodnie z którym gęstość strumienia dyfuzyjnego jest wprost proporcjonalna do gradientu stężenia:

$$J = - D \text{ grad } C \quad (19)$$

Gęstością strumienia dyfuzyjnego nazywa się masę danej substancji, dyfundującą przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu:

$$J = \frac{dm}{Ad\tau}$$

Gradientem stężenia nazywa się zmianę stężenia przypadającą na jednostkę długości w kierunku prostopadłym do powierzchni izostężeniowej:

$$\text{grad}C = \frac{dC}{dn}$$

Współczynnik dyfuzji D zależy od właściwości substancji dyfundującej oraz właściwości i temperatury ośrodka dyfuzji. W 1896 r. Szczukariew [vide *Aksielrud, Molczanow, 1981*] sformułował podstawowe prawo kinetyki rozpuszczania fizycznego, zgodnie z którym gęstość strumienia masy z powierzchni rozpuszczania jest proporcjonalna do nienasyceń roztworu:

$$J = k (C_s - C_1) \quad (20)$$

gdzie: C_s - stężenie nasycenia, C_1 - stężenie w głównej masie rozpuszczalnika, k - współczynnik wnikania masy (określający szybkość procesu rozpuszczania).

Noyes i Whitman założyli, że na powierzchni ciała stałego powstaje bardzo cienka warstewka roztworu nasyconego i że o szybkości całego procesu rozpuszczania decyduje dyfuzja z tej warstewki do głównej masy roztworu. Nernst zaproponował dyfuzyjną teorię oddziaływania faz w układach heterogenicznych. Zgodnie z teorią Nernsta na powierzchni międzyfazowej bardzo szybko ustala się równowaga, a stężenie osiąga wartość stężenia nasycenia C_s . Jeżeli względny ruch cieczy i ciała stałego jest wystarczająco intensywny, w pobliżu powierzchni ciała rozpuszczanego powstaje nieruchoma, graniczna warstewka cieczy o grubości δ , w której stężenie zmienia się od C_s do C tzn. do wartości w głównej masie roztworu. W tym przypadku gradient stężenia określony jest zależnością:

$$\text{grad}C = \frac{C - C_s}{\delta}$$

Uwzględniając tę zależność w równaniach (19) i (20), otrzymamy:

$$k = D / \delta \quad (21)$$

Ponieważ niemożliwe jest doświadczalne wyznaczenie grubości warstwy granicznej δ , równanie (21) nie może być wykorzystane do obliczenia współczynnika wnikania masy k . Jeżeli jednak doświadczalnie określimy współczynnik k , to na jego podstawie możemy wyznaczyć grubość warstwy granicznej δ . Brunner i Tołoczko określili doświadczalnie współczynnik k i stwierdzili, że w zależności od prędkości ruchu faz grubość warstwy granicznej waha się w granicach od 5 do 100 μm [vide *Aksielrud, Molczanow, 1981*].

2.2.3. Klasyfikacja procesów rozpuszczania.

Przebieg procesów rozpuszczania uzależniony jest od jego siły napędowej, którą w najprostszym przypadku jest różnica stężeń $C_s - C_1$. Z punktu widzenia kinetyki z najkorzystniejszą sytuacją mamy do czynienia, gdy w czasie całego procesu rozpuszczania $C_1 = 0$. Z technologicznego punktu widzenia sytuacja ta nie jest korzystna, gdyż celem procesów rozpuszczania jest otrzymanie roztworu o żądanym (najczęściej możliwie dużym) stężeniu. Dlatego proces rozpuszczania należy prowadzić tak, aby stężenie cieczy ciągle rosło, godząc się przy tym ze stałym zmniejszaniem siły napędowej procesu.

Wzrost stężenia roztworu C_1 , jest wynikiem rozpuszczania się ciała stałego w cieczy i zależy od sposobu prowadzenia procesu rozpuszczania. Każdemu sposobowi prowadzenia procesu odpowiadają określone równania bilansu masowego, wiążące stężenie C_1 z masą m_1 substancji nierozpuszczonej do czasu τ . Takie równania bilansowe razem z równaniami kinetycznymi (19, 20) pozwalają na obliczanie kinetyki rozpuszczania w przyjętym sposobie prowadzenia procesu.

Okresowy proces rozpuszczania

Do mieszalnika załadowuje się równocześnie m_0 kg substancji rozpuszczanej i V m³ rozpuszczalnika. W wyniku intensywnego mieszania osiąga się równomierne rozmieszczenie ciała stałego w całej objętości aparatu. Wielkości m i C_1 są funkcją czasu, a równanie bilansu masowego ma postać:

$$m_0 - m = V (C_1 - C_0) \quad (22)$$

gdzie: C_1 i C_0 - bieżące i początkowe stężenie roztworu

lub

$$\beta (1 - y) = (C_1 - C_0) \quad (23)$$

gdzie: $\beta = m_0/V$; $y = m/m_0$

Jeżeli rozpuszczaniu podlega ciało stałe, to w końcowym momencie procesu stężenie roztworu ma wartość:

$$C_k = C_0 + \beta$$

Podana sytuacja może występować tylko wtedy, gdy $C_k = C_0 + \beta < C_s$

gdzie: C_k i C_s , - stężeni końcowe roztworu i stężenie nasycenia.

Jeżeli $C_k = C_0 + \beta > C_s$ to proces rozpuszczania nie może zająć do końca i ustala się równowaga dla $y^* = 1 - (C_s - C_0) / \beta$. Wadą przedstawionego prostego równania bilansu masowego jest nie uwzględnienie możliwości zmian objętości roztworu w czasie trwania procesu.

Współprądowy proces rozpuszczania

Strumień masy m_0 [kg/s] ciała stałego w sposób ciągły dopływa do aparatu, a równocześnie w tym samym kierunku, do aparatu dopływa ciecz, której strumień objętości wynosi V [m³/s]. Równanie bilansu masowego jest identyczne z zależnością (23). Zbieżność tych równań prowadzi często do błędnej interpretacji i utożsamiania procesów okresowego i współprądowego [Aksielrud, Molczanow, 1981]. Należy podkreślić, że proces okresowy jest procesem nieustalonym, wielkość ziaren rozpuszczanych i stężenie cieczy są jednakowe w każdym punkcie aparatu, ale zależą od czasu natomiast proces współprądowy jest procesem ciągłym i ustalonym w czasie, wielkość ziaren i stężenie cieczy są stałe w danym przekroju aparatu w dowolnym czasie, ale są inne niż w przekroju sąsiednim. Można więc powiedzieć, że w procesie współprądowym mamy niezmiennie w czasie, ustalone pole stężeń. Równania bilansowe (22, 23), które są ścisłe dla procesu okresowego, są tylko przybliżonymi dla procesu współprądowego.

Proces przeciwprądowy

Jest to powszechnie stosowany w praktyce sposób prowadzenia procesu rozpuszczania. Realizacja procesu wymaga przepływu fazy stałej i ciekłej w przeciwnych kierunkach, co jest zadaniem trudniejszym niż uzyskanie przepływu współprądowego. Równania bilansu masowego dla tego procesu przyjmują następującą postać:

$$m_0 - m = V (C_k - C_1) \quad (24)$$

$$\beta (1 - y) = C_k - C_1 \quad (25)$$

Na początku procesu (na wlocie ciała stałego do aparatu), siła napędowa ma wartość minimalną, równą $C_s - C_k$, ale z powodu dużej powierzchni kontaktu międzyfazowego szybkość procesu jest dość duża. Na końcu procesu powierzchnia międzyfazowa jest mała, ale siła napędowa osiąga wartość maksymalną, równą $C_s - C_0$. Ponieważ szybkość procesu jest proporcjonalna do iloczynu siły napędowej i powierzchni rozpuszczania, jej zmiany podczas trwania procesu przeciwrządowego (co jest niewątpliwie zaletą) są znacznie mniejsze niż w procesie okresowym lub współrządowym.

Wielostopniowe i kombinowane sposoby prowadzenia procesu

Przykładem omawianego sposobu prowadzenia procesu może być układ składający się z trzech współrządowych aparatów połączonych przeciwrządowo. Omawiany sposób realizacji procesu pozwala na wykorzystanie zalet procesów współrządowych (duża wartość współczynnika wnikania masy) i procesów przeciwrządowych. Trudność technologiczna prowadzenia omawianego procesu polega konieczności rozdzielania układu ciała stałe - ciecz na wylocie z każdego aparatu.

Proces z idealnym wymieszaniem faz

Proces z idealnym wymieszaniem jest procesem ciągłym. W jednostce czasu do aparatu w sposób ciągły jest dostarczane m [kg] ciała stałego i V [m³] cieczy. W tym samym czasie z aparatu odprowadzane jest V [m³] roztworu o stężeniu C_k , przy czym w miarę możliwości roztwór ten nie powinien zawierać nierozpuszczonej fazy stałej. W wyniku mieszania cieczy we wszystkich punktach aparatu stężenie roztworu jest jednakowe, niezmiennie w czasie i wynosi C_k . Stężenie to określa równanie bilansu masowego:

$$m_0 + V C_0 = V C_k$$

$$C_k = C_0 + \beta$$

2.2.4. Metody intensyfikacji procesów rozpuszczania

Podstawy teoretyczne kinetyki procesu rozpuszczania, pozwalają na określenie stopnia wpływu poszczególnych parametrów (temperatury, wielkości ziaren, właściwości fizykochemicznych rozpuszczalnika, intensywności mieszania) na szybkość procesu. Jednakże w wielu przypadkach przemysłowej realizacji procesu pojawiają się komplikacje zmuszające do wprowadzenia istotnych poprawek do teoretycznych zależności opisujących proces oraz do sposobu jego realizacji. Dlatego celowe jest poznanie specyfiki rzeczywistych procesów rozpuszczania realizowanych w warunkach przemysłowych. Specyfika danego procesu rozpuszczania ma istotny wpływ na wybór sposobu intensyfikacji procesu i aparatu do jego realizacji. Z punktu widzenia sposobu oddziaływania na kinetykę rozpuszczania dyfuzyjnego wszystkie metody intensyfikacji można podzielić na trzy podstawowe grupy [Aksielrud, Molczanow, 1981]:

- metody oparte na rozwinięciu powierzchni międzyfazowej,
- metody wykorzystujące zwiększenie względnej prędkości faz,
- metody kombinowane, w których wykorzystuje się rozwijanie powierzchni kontaktu faz i zwiększenie prędkości opływu ciała stałego.

Procesy rozpuszczania kinetycznego (zachodzące w obszarze kinetycznym) można intensyfikować w dwojaki sposób [Aksielrud, Molczanow, 1981]:

- rozdrabniając ciało stałe przed lub w procesie rozpuszczania,
- zwiększając temperaturę procesu.

2.2.5. Aparaty i urządzenia do prowadzenia procesów rozpuszczania

Procesy rozpuszczania można prowadzić w *aparatach okresowych* i *ciągłych*.

Jeżeli proces prowadzony jest okresowo, to w tym samym aparacie wykonuje się szereg następujących po sobie operacji: załadowanie surowców, podgrzanie układu do założonej temperatury, właściwy proces rozpuszczania, oddzielenie roztworu od nierozpuszczalnych pozostałości, wyładowanie roztworu i osadu, przygotowanie aparatu do następnego cyklu itd. W pewnych przypadkach aparaty do rozpuszczania mogą spełniać rolę zbiorników magazynowych. Procesy okresowe stosuje się głównie w przypadkach rozpuszczania małych ilości ciał stałych, dużej różnorodności substancji rozpuszczanych, gdy rozpuszczaniu towarzyszy krystalizacja, gdy wymagana jest wysoka sterylność i hermetyczność procesu oraz wtedy, gdy proces rozpuszczania przebiega bardzo powoli.

W procesach ciągłych wszystkie operacje przebiegają równocześnie, ale każda w oddzielnym aparacie lub jego części. W tych procesach transport produktów między poszczególnymi aparatami musi być realizowany także w sposób ciągły. Poza tym, dla zapewnienia równomiernej pracy, w miejscu zasilania i wyładunku powinny znajdować się zbiorniki rezerwowe, kompensujące nierównomierność zasilania lub wyładunku materiałów. Procesy ciągłe charakteryzują się szeregiem zalet w porównaniu z procesami okresowymi. Należy do nich zaliczyć: specjalizację aparatury do każdego etapu procesu, ustalony w czasie przebiegu procesu, wysoką jakość i jednorodność produktu, prostą regulację i automatyzację. Aparaty o działaniu ciągłym mają bardziej zwartą budowę od aparatów okresowych, są tańsze w budowie i eksploatacji.

W zależności od sposobu przemieszczania się fazy stałej i ciekłej aparaty do rozpuszczania dzielą się na aparaty z przepływem tłokowym, z idealnym wymieszaniem i typu pośredniego.

2.3. Przegląd literaturowy testów wmywania stosowanych do oceny emisji zanieczyszczeń z odpadów stałych

W niniejszym rozdziale przedstawiono przegląd testów wmywania (ługowania) stosowanych do oceny emisji zanieczyszczeń (zarówno organicznych jak i nieorganicznych) z odpadów stałych oraz gruntów. Usystematyzowano stosowane metody oraz scharakteryzowano wybrane znormalizowane metodyki badań.

2.3.1. Wprowadzenie

Składowane odpady stałe, jak również zanieczyszczone grunty wchodzą często w kontakt z wodami opadowymi, powierzchniowymi, czy też gruntowymi, które wmywają z nich

szkodliwe związki organiczne i nieorganiczne powodując zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Wymywanie (również ługowanie) zachodzi wówczas, gdy zanieczyszczenia zawarte w odpadach czy gruntach wejdą w kontakt z ekstrahentem (w przypadku ługowania jest nim woda). Rodzaj tego kontaktu zależy od wielu parametrów charakteryzujących odpady np.: porowatości, granulacji, struktury, wodoprzepuszczalności i wilgotności oraz własności otaczających odpad materiałów i technicznych warunków składowania. Wymywanie obejmuje zarówno transport, jak również fizyczne oraz chemiczne reakcje i zjawiska mobilizujące szkodliwe związki, w wyniku których następuje emisja zanieczyszczeń do środowiska. Do tych zjawisk należą: transport konwekcyjny, sorpcja/desorpcja, rozpuszczanie/wytrącanie, dyfuzja i dyspersja. Przykładowo przy intensywnej infiltracji, względnie opływie zestalonych odpadów dominuje transport konwekcyjny zanieczyszczeń, z kolei przy braku przepływu decydującą rolę odgrywa dyfuzja. Procesy adsorpcji opóźniają, a desorpcji przyspieszają transport w zależności od równowagi termodynamicznej pomiędzy fazą rozpuszczoną i zaadsorbowaną.

Powstawanie zanieczyszczonych odcieków w warunkach naturalnych, jak również modelowanie wymywania w warunkach laboratoryjnych jest procesem bardzo złożonym. Ponieważ badania tych zjawisk w skali naturalnej są długotrwałe i kosztowne, modeluje się te procesy w różnorodnych laboratoryjnych testach wymywania [Beckefeld, 1991].

Wyniki badań wymywania wykorzystywane są w następującym celu [Environment Canada, 1990]:

- a) określenie wymywalnych składników,
- b) klasyfikacja odpadów do składowania,
- c) ocena procesów produkcyjnych wytwarzających odpady,
- d) porównanie metod unieszkodliwiania odpadów,
- e) ocena dekontaminacji zanieczyszczonych gruntów
- f) określenie stężenia zanieczyszczeń w warunkach in situ
- g) ocena zagrożenia środowiska przez składowiska odpadów
- h) określenie parametrów dla modelowania transportu zanieczyszczeń

Badania wymywania pozwalają również na określenie [Skalmowski, 1983-85]:

- i) możliwości wspólnego składowania różnych odpadów (zwłaszcza przemysłowych i komunalnych),
- j) procesów przebiegających w czasie składowania odpadów,
- k) możliwości wykorzystania odpadów m. in. Do celów budowlanych.

Odpowiednio dobrane (z punktu widzenia specyfiki odpadów) badania wymywania wykonuje się m. in. dla następujących odpadów stałych:

- a) popioły lotne (bez obróbki oraz stabilizowane np. zestalone spoiwem hydraulicznym),
- b) osady i szlam (z oczyszczania ścieków, bagrowania),
- c) odpady przemysłowe i komunalne,
- d) zanieczyszczone grunty i sedymenty.

W pracach dotyczących wymywalności (metodyk testów wymywania) oraz praktycznego wykorzystania uzyskanych wyników badań można zauważyć dwa zasadnicze kierunki [Skalmowski, 1983-85]:

- poszukiwanie metod dających odtwarzalne i porównywalne wyniki badań,
- poszukiwanie metod zapewniających jak najlepsze symulowanie warunków panujących w środowisku naturalnym.

Jednocześnie dąży się do ujednoczenia metod badań wymywalności, a szczególnie do:

- opracowania uniwersalnych, ujednoczonych metod dla wszystkich odpadów,
- opracowania ujednoczonych metodyk dla poszczególnych grup odpadów (np. odpady radioaktywne, popioły, odpady formierskie).

2.3.2. Klasyfikacja i ogólna charakterystyka testów wymywania

Badania wymywania można usystematyzować następująco [Świniarski, 1996]:

1. testy statyczne (równowagi):
 - wstrząsane (butelkowe „batch tests”),
 - dyfuzyjne (stojący ekstrahent),
 - sekwencyjna ekstrakcja.
2. testy dynamiczne (wymiana ekstrahentu):
 - kaskadowe testy butelkowe („serial batch test”):
 - dyfuzyjne (stojący ekstrahent),
 - wstrząsane.
 - testy opływowe,
 - testy infiltracyjne w kolumnach.
3. testy specjalne (np.):
 - test maksymalnego wysycenia (wymiana odpadu),
 - szwajcarski test TVA,
 - ekstrakcja w aparacie Soxhlett’a.

Często stosowany jest zbliżony podział systematyki testów wymywania [Skalmowski, 1983-85; Golimowski, 1991] na:

- badania w warunkach statycznych,
- badania w warunkach quasi-dynamicznych (wytrząsanie),
- badania w warunkach dynamicznych (metody kolumnowe z zastosowaniem kolumn filtracyjnych, chromatograficznych, aparatów Soxhlett’a, lizymetrów czy badania komorowe).

Metody badania wymywania można podzielić również [Kopia, Małolepszy, 1994], ze względu na

- czas trwania procesu wymywania (krótkoterminowe i długoterminowe),
- statyczność metody (statyczne i dynamiczne),
- sposób przygotowania próbki (nienaruszona, rozdrobniona, wycięta z monolitu i rozdrobniona etc.),
- odczyn ekstrahentu (obojętny, kwaśny).

Metody statyczne - obejmują te testy, w których określona ilość ekstrahentu styka się w danym czasie z określoną masą odpadu. Ekstrahent nie jest wymieniany ani uzupełniany w trakcie badania. Ekstrakt zostaje oddzielony od odpadu po zakończeniu badania i poddany analizie. Celem tych testów jest określenie maksymalnego stężenia zanieczyszczeń w ekstrakcie. W ich wyniku uzyskuje się każdorazowo jedną wartość stężenia dla każdego analizowanego związku. W grupie testów statycznych wyróżniamy [Süsskraut et. al., 1994]:

Testy wstrząsane (butelkowe, zwane często testami quasi-dynamicznymi), które pozwalają na szybkie osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy ekstrahentem i odpadem (ruch na wstrząsarce zapewnia dobry kontakt i przemieszanie obydwu stykających się faz, rozdrobnienie próbki odpadu pozwala na szybsze osiągnięcie równowagi lecz powoduje zawyżanie stężenia w ekstrakcie).

Test dyfuzyjny (stojący, typowy test statyczny) którego zaletą jest możliwość badania wymywalności próbki w stanie pierwotnym (np. nie rozdrobnionych monolitów; fizyczne właściwości próbki odpadu pozostają zachowane w trakcie badania gdyż próbka nie jest rozdrabniana); wadą tego testu w porównaniu z butelkowym testem wstrząsanym jest znacznie dłuższy czas niezbędny do osiągnięcia stanu równowagi między fazą ciekłą i stałą.

Ekstrakcja sekwencyjna obejmuje kilka równoległych testów wstrząsowych, w których próbki odpadu poddane są kolejno ekstrakcji za pomocą coraz bardziej stężonych ekstrahentów. Możliwe jest też przeprowadzenie takiego testu na jednej próbce poddanej kolejnym wymywaniom przy użyciu coraz silniejszych ekstrahentów (umożliwia to prowadzenie wymywania selektywnego, każdy krok wymywania powoduje ługowanie określonych związków).

Metody dynamiczne - obejmują testy (w butelkach, kolumnach lub lizymetrach), w których ekstrahent jest wymieniany w sposób ciągły lub etapowo. Wymiana ekstrahentu pozwala na symulację zjawiska wysychania i ponownego zawilgocenia odpadu (symulacja opadów atmosferycznych) względnie modelowania filtracji w strefie nienasyconej i nasyconej. Testy te dostarczają informacji o mobilizacji zanieczyszczeń w funkcji czasu, symulowanym rosnącym stosunkiem fazy ciekłej do stałej – C/O (ciecz/odpad). W grupie testów statycznych wyróżniamy [Süsskraut et. al., 1994]:

Test kaskadowy składa się z kilku kolejnych butelkowych testów wstrząsowych, w których stosunek faz i czas kontaktu jest zdefiniowany. Po zakończeniu każdorazowego etapu ekstrakt zostaje oddzielony i ta sama próbka odpadu zostaje poddana kolejnemu badaniu z nowym ekstrahentem. Ekstrakt jest analizowany po każdym kolejnym badaniu.

Dyfuzyjny test seryjny wykonywany jest również w naczyniach szklanych, gdzie bryłki odpadu (o wielkości min. 40 mm) umieszczone są w stojącym ekstrahencie wymienianym

ośmiokrotnie po upływie różnego okresu czasu. Z badań tych określa się dodatkowo współczynniki dyfuzji.

W *testach opływowych* (flow around test) większe grudki słabo przepuszczalnych odpadów są opłukiwane przez wymieniany w sposób ciągły ekstrahent. Odpad nie jest wstrząsany, ani mieszany. Wyływający ekstrakt jest okresowo analizowany.

Testy infiltracyjne (flow through test) polegają na ciągłej względnie etapowej infiltracji ekstrahentu przez przepuszczalną próbkę osadu wypełniającą cylindryczne naczynie (np. kolumnę, komorę aparatu trójosiowego, itp.) Wpływ ścianek naczynia i niejednorodności próbki maleje z wielkością badanej próbki. Filtracja może odbywać się z góry do dołu (np. próbka nienasycona, co jest równoważne ze schematem lizymetru) lub z dołu do góry (próbka nasycona). Wielkość przepływu zależy od przepuszczalności próbki i gradientu hydraulicznego. Z reguły przepływ odbywa się pod ciśnieniem przy stałym wydatku.

Zaletami metod dynamicznych są:

- Stosunek C/O i warunki badania zbliżone są do naturalnych
- Prędkość przepływu jest znana i kontrolowana
- Równowaga i parametry kinetyczne procesu są możliwe do oszacowania

Istnieje jednak niebezpieczeństwo tworzenia kanałów, jak również wpływ procesów biologicznych, co powoduje, że powtarzalność wyników w tych badaniach jest gorsza niż w butelkowych testach wstrząsanych.

Testy specjalne. Do tej grupy testów zalicza się metody badań, które odróżniają się od wcześniej omówionych sposobem kontaktu faz względnie rodzajem aparatury. Przykładami takich testów są:

Test maksymalnego wysycenia (wykonywany jest przy małym stosunku C/O). Kolejne niewielkie próbki odpadu umieszczane są w tym samym ekstrahencie w celu uzyskania maksymalnego możliwego stężenia różnych związków w ekstrakcie. Badanie to modeluje praktyczny przypadek, w którym ta sama ciecz przepływa przez większy obszar zanieczyszczony. Jest ono niekiedy stosowane do symulacji składu wód odciekowych w większych składowiskach odpadów.

Szwajcarski test TVA jest rodzajem testu dyfuzyjnego, w którym zanurzona w ekstrahencie cylindryczna próbka odpadu jest dodatkowo poddana działaniu gazowego dwutlenku węgla. Badanie to uwzględnia - podobnie jak to ma miejsce w rzeczywistych składowiskach - wpływ CO₂ na przebieg procesu wymywania.

2.3.3. Znormalizowane metody badań wymywania

W tabeli 4 przedstawiono krótką charakterystykę wybranych zagranicznych i krajowych znormalizowanych testów wymywania.

Przedstawiono cztery warianty (poz. 1, 2, 3 i 5) rozpowszechnionej w Niemczech statycznej metody wymywania opartej o DIN 38414, część 4 (DEV S4). Najbardziej zaawansowane prace badawcze i normalizacyjne prowadzone są jednak w Holandii oraz w USA. Z testów amerykańskich najbardziej rozpowszechniony jest statyczny TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Nr 1311 poz. 7) i SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure Nr

1312; poz. 8) stosowany dla związków organicznych i nieorganicznych w różnorodnych rodzajach odpadów oraz test MWEP (Monofilled Waste Extraction Procedure, SW-924; poz. 9- stosowany głównie do określania wymywania zanieczyszczeń z odpadów jednorodnych najczęściej popiołów lotnych). Badania i normy holenderskie ukierunkowane są na średnio oraz długookresowe prognozowanie zjawisk wymywania w testach o charakterze dynamicznym: kolumnowym (NEN 7343, poz. 10), kaskadowym (NEN 7343, poz. 11), dyfuzyjnym (NEN 7345, poz. 13). Grupę tę uzupełnia test statyczny (NEN 7341, poz. 12) określający maksymalne stężenie zanieczyszczeń. Testy te opracowano do badania emisji zanieczyszczeń nieorganicznych (głównie metali ciężkich) z odpadów paleniskowych, głównie popiołów.

Podstawowym problemem w badaniach wymywania związków organicznych jest dobór odpowiednich materiałów oraz technik oddzielania (np. filtracja, wirowanie) ekstraktu i odpadu eliminujących straty i adsorpcję zanieczyszczeń.

W trakcie opracowywania są metodyki badań wymywania Unii Europejskiej (CEN TC 292 – propozycja normy określającej cztery metodyki wymywania z rozdrobnionych odpadów stałych; CEN TC 2154 - propozycja normy określającej metodykę wymywania z monolitycznych – zestalonych odpadów stałych; czy też ISO/TC 190 - normy określającej metodykę wymywania z gruntów).

Zasady przygotowywania wyciągów wodnych określone są w warunkach krajowych następującymi aktami i normami:

- Rozporządzenie Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. Nr 120 poz. 1284) – przygotowanie wyciągów wodnych z odpadów (poz. 14),
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (Dz. U. Nr 145 poz. 942) – przygotowanie wyciągów wodnych z odpadów niebezpiecznych zestalonych cementem – występujących w formie monolitycznej (poz. 16).
- PN-97/Z-15009 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego – odpady stałe (nie stosuje się do odpadów zaolejonych i zestalonych), (poz. 15),
- PN-97/Z-15012 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego z odpadów zaolejonych.

2.3.4. Podsumowanie

Testy wymywania znajdują coraz szersze zastosowanie w ocenie wpływu na środowisko różnorodnych odpadów oraz zanieczyszczonych gruntów. W wielu krajach trwają aktualnie prace badawcze i normalizacyjne mające na celu dobór odpowiednich materiałów i metodyki dla różnych grup zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Miarą zagrożenia środowiska ze strony odpadów stałych oraz zanieczyszczonych gruntów staje się coraz częściej poziom emisji zanieczyszczeń, a nie całkowita zawartość szkodliwych substancji. Tendencja taka jest widoczna również w nowych regulacjach prawnych, dlatego też rola badań wymywania będzie w dalszym ciągu wzrastać.

Badania wymywania zanieczyszczeń stanowią cenną informację, która powinna być wykorzystywana w procesie projektowania technologii unieszkodliwiania odpadów metodami ekstrakcyjnymi.

Tabela 4 Znormalizowane testy wymywania [Blankenhorn, 1994, uzupełnienia własne]

Lp.	Nazwa metody	Zastosowanie	Przygotowanie próbek	Typ kontaktu /ruchu	Ekstrahent	Stosunek C/O ciecz / odpad	Wartość pH	Liczba wymywan	Czas wymywania	Odfiltrowanie ekstraktu
1	DIN 38414 cz.4 (DEVS4)	osady, szlam, odpady stałe	oryg. struktura zgrubnie rozdr.	wstrząsanie obracanie	woda destyl. ew. inne	10:1 suchej masy	niekontrolowane	1	24 h	filtr membran. 0.45 µm
2	modyf.DEVS4 wg TA Abfall, cz.1, Zał. B	odpady specjalne, grunty	oryginalna struktura	1 obrót/min naczynia z szeroką szyjką	woda destyl.	10:1	niekontrolowane	1	24 godz.	ze strzykawki filtr 0.45 µm
3	modyf.DEVS4 wg VwV, gruz drogowy	gruz drogowy i budowlany do budowy dróg	Fracje: 60 g: 0.063/2mm +140 g: 2/10mm	wstrząsanie jak DEVS4	woda destyl.	10:1	niekontrolowane	1	24 godz., 20°C	0.45 µm nieorg. odwirowanie dla org.
4	DIN V 19730	grunty	rozdrobione < 2 mm	wstrząsanie 20 obr/min	1M NH ₄ NO ₃	2.5 : 1	niekontrolowane	1	2 godz.	odfiltrowanie i stabil. z HNO ₃
5	test pH _{stat} (Nadrenia Westfalia)	odpady, grunty zanieczyszcz. nieorganiczne	oryginalna strukt. zgrubne rozdrob. < 6 mm	wstrząsanie	woda destyl.	10:1	pH 4 i pH 11	1	24 godz.	filtr membran. celulozowo-azot. 0.8 µm
6	szwajcarski test TVA	odpady stałe	struktura oryg. próbka cylindryczna	stojący (dyf.) + wpływ próbki przez CO ₂	zdejonizowana woda + ciągła iniekcja CO ₂	10:1 w stosunku do masy próbki	pH 4 - 4.5	2	48 godz. zmiana po 24 godz.	filtr membran 0.45 µm
7	TCLP (USEPA) Metoda 1311	odpady płynne, stałe, mieszane, org. i nieorg.	rozdrobione < 9.5 mm	30 obr/min	kwas octowy: 1) pH = 4.93 2) pH = 2.88	20:1	pH=4,93 pH=2,88	1	18 godz.	0.6 - 0.8 µm z włókno szklane
8	SPLP (USEPA) Metoda 1312 nienormowana	grunty: kontrola, czyszczenia	rozdrobione < 9.5 mm	30 obr/min	roztwór wodny HNO ₃ i H ₂ SO ₄	20:1	pH=4,2-5	1	18 godz.	0.6 - 0.8 µm z włókno szklane
9	MWEP (USEPA) SW-924	popioły	rozdrobione < 9.5 mm	wytrząsanie, seryjna ekstrakcja	destylowana lub zdejonizowana woda	10:1	-	4	4 x 18 godz.	0.6 - 0.8 µm z włókno szklane

10	Holenderski test kolumnowy NEN 7343	popioły, odpady	frakcja < 3 mm	infiltracja w kolumnie	w zdejonizowana woda + HNO ₃	0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10	7 faz ekstrakcji		filtr membran. 0,45
11	test kaskadowy NEN 7343	popioły odpady	frakcja < 3 mm	wstrząsanie seryjna ekstrakcja	zdejonizowana woda + HNO ₃	20:1	pH=4	5 x 23 godz.	filtr membran. 0,45 µm
12	maksymalna wynywalność NEN 7341	popioły, odpady	frakcja < 125 µm	mieszanie	zdejonizowana woda + HNO ₃	100:1	pH=4, 7	2 x 3 godz.	filtr membran. 0,45 µm
13	test dyfuzyjny NEN 7345	popioły, odpady	frakcja > 40 mm	stojący	zdejonizowana woda + HNO ₃	10:1	pH=4	0,5; 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64 dni	filtr membran. 0,45 µm
14	Rozporządzenie Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów	odpady	rozdrobnione	wytrząsanie /stożany/	woda destylowana	10:1	-	4 godz. wytrząs. 12 godz. statycz. 6 godz. statycz.	filtr membran. 0,45 µm
15	PN-97/2-15009	odpady (nie stosuje się do odpadów zastalonych i zaolejonych)	rozdrobnione frakcja < 10 mm	wytrząsanie, stojący, seryjna ekstrakcja	woda destylow. lub zdejoniz. o stopniu czystości 3 wg PN-C-06510:1991	10:1	-	1 godz. statycz. 4 godz. wytrząs. 16 godz. statycz. 4 godz. wytrząs. 2 godz. statycz.	odwirowanie, dopuszcza się sączenie
16	Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 października 1998r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych	odpady niebezpieczne zastalone cementem- występujących w formie monolitycznej	struktura oryginalna próbki (monolit)	stożany (dyf.) + opływ próbki (stałe mieszanie ekstraktu za pomocą mieszadła)	woda destylowana wolna od chloru twardość 3-6 mval/dm ³	10:1	-	48 godz.	

2.4. Przegląd literaturowy technologii unieszkodliwiania wykorzystujących procesy ekstrakcji zanieczyszczeń.

Technologie unieszkodliwiania odpadów i zanieczyszczonych gleb wykorzystujące procesy ekstrakcji zanieczyszczeń można podzielić na trzy podstawowe grupy:

1. wymywanie zanieczyszczeń w celu zmniejszenia uciążliwości odpadu i bezpiecznego ich wykorzystania,
2. wymywanie zanieczyszczeń z gleb celem ich rekultywacji,
3. wymywanie (selektywna ekstrakcja) z odpadów wartościowych składników celem ich wykorzystania.

2.4.1. Wymywanie zanieczyszczeń w celu zmniejszenia uciążliwości odpadów i bezpiecznego ich wykorzystania

Pierwsza z wymienionych grup technologicznych stanowi przedmiot rozważań niniejszej rozprawy doktorskiej i jest jak wykazują badania literaturowe stosunkowo słabo rozpoznana i rzadko stosowana w skali technicznej. Przykładem tego typu technologii może być opracowany i wdrożony w 1993 r. przez Zakład Projektowo-Badawczy "GEO-EKOL-BUD" J. Kokowski, B. Kamiński - Poznań proces *unieszkodliwiania odpadowych mas formiersko-rdzeniarskich metodą aktywnego leżakowania* [IGO, 2001]. Technologia przewiduje, że odpady formiersko-rdzeniarskie są składowane w wydzielonych (np. w ramach istniejącego składowiska), uszczelnionych i wyposażonych w instalację do ujmowania i odprowadzania odcieków kwaterach. Odpad składowany jest w warstwie o miąższości 1,5 - 2,0 m. Raz w tygodniu odpady są przemieszane za pomocą spychacza lub równiarki. Po okresie 3-miesięcznego leżakowania odpadów następuje obniżenie stężeń ekstraktów wodnych do wartości wymaganych dla I klasy czystości wód powierzchniowych. Przekroczenia norm wymagań stanowiących I klasę występują tylko w zakresie wyższej zasadowości, CHZT oraz wyższych stężeń żelaza ogólnego. Po okresie tym odpady nadają się do bezpiecznego ich wykorzystania w produkcji betonów, stabilizacji dróg, placów manewrowych itp. W przypadku dalszego ich składowania nie stanowią zagrożenia dla środowiska. Powstające w wyniku przemywania odpadów wodami opadowymi odcieki są odparowywane lub wywożone do oczyszczalni ścieków.

Jak wynika z doświadczeń amerykańskich [Sheree, 1990] przy unieszkodliwianiu popiołów powstałych w wyniku spalania odpadów komunalnych rozważane były w ramach technologii stabilizacji odpadu dwa procesy jednostkowe:

- dodawanie sorbentu (celem związania zanieczyszczeń),
- ekstrakcja metali i oczyszczanie ekstraktu.

Dodawanie sorbentu ma na celu związanie zanieczyszczeń w tym głównie metali ciężkich poprzez ich reakcję z dodawanym materiałem i tworzenie form (związków chemicznych) nie- lub trudnorozpuszczalnych. Przykładami sorbentów mogą być uwodnione krzemiany w formie iltów wermikulitu (uwodnione glinokrzemiany magnezu, żelaza i litu) czy korund (tlenek glinu). Iły są szczególnie przydatne do wiązania jonów metali z odpadów.

Prowadzono szereg badań [Behel, 1986], które udowodniły, że wymywalność kadmu i ołowiu z popiołów znacząco się zmniejsza po dodaniu CaO czy CaCO₃.

Ekstrakcja metali jako technologia unieszkodliwiania/stabilizacji popiołów nie była tak szczegółowo badana jak inne metody. Proces polega na wymywaniu metali (m. in. kadmu, ołowiu, cynku, miedzi czy srebra i złota) kwaśnym ekstrahentem (najczęściej zakwaszona woda). Ekstrakt jest oczyszczany (przy wykorzystaniu zagęszczania – odparowania, wymiany jonowej czy absorpcji na kolumnach; inne metody selektywnego, a za razem ekonomicznie uzasadnionego odzysku poszczególnych metali są na etapie badań) w celu odzyskania wymytych metali. Po wymyciu zanieczyszczeń „inertna” pozostałość może być bezpiecznie wykorzystana gospodarczo np. do produkcji materiałów budowlanych. Należy podkreślić, że ekstrakcja metali jest technologią kosztowną⁴ i dlatego często ogranicza się jej stosowanie tylko do popiołów lotnych.

2.4.2. Wymywanie zanieczyszczeń z gleb celem ich rekultywacji

Przykładem tego typu procesu technologicznego może być opracowana i wdrożona przez firmę ENVIROGEN, INC. 4100 Quakerbridge Road, Lawrenceville, New Jersey 08648, USA *technologia ekstrakcji rozpuszczalnikowej SoPe (TM)* [IGO, 2001]. Technologia stosowana jest do rekultywacji gleb za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikowej⁵ (procesem SoPe można oczyszczać gleby, osady ściekowe oraz osady zanieczyszczone PCB, PAH, pestycydami lub innymi zanieczyszczeniami hydrofobicznymi). W technologii (SoPe) jako ekstrahent stosuje się materiał w fazie stałej (ziarna polistyrenowe). Nietypowy charakter procesu SoPe wynika z wykorzystania łatwego w użyciu ekstrahentu w fazie stałej, na którym gromadzą się

⁴ Koszty unieszkodliwiania popiołów ze spalania odpadów komunalnych w warunkach amerykańskich wahają się w granicach 3 - 65 USD/tonę. Koszty zestalania czy stabilizacji poprzez dodanie sorbetów są relatywnie najmniejsze: 3-10 USD/tonę. Koszty związane z produkcją materiałów budowlanych: 10-20 USD/tonę, natomiast koszty stosowanie ekstrakcji metali czy wityfikacji popiołów osiągają 35-65 USD/tonę (są to bardzo wysokie koszty unieszkodliwiania lecz przy stosowaniu tych technologii tylko do popiołów lotnych, z uwagi na ich obciążenie zanieczyszczeniami, nadal akceptowalne ekonomicznie).

⁵ Technologia polega na stosowaniu następujących procesów jednostkowych:

1. Materiał dostarczany jest na wibracyjny ekran wstrząsowy w celu przesortowania go (w systemie można przetwarzać materiał o średnicy ok. 10 mm lub mniejszej).
2. Zanieczyszczony materiał, odczynniki w fazie stałej (ziarna polistyrenowe) oraz odczynnik rozdzielający (o ile występuje taka konieczność) wprowadza się do mieszalnika. Na tym etapie odbywa się jednorodne mieszanie niniejszych składników.
3. Zmieszany materiał przenoszony jest z mieszalnika przez pompę szlamową do pojemnika rozdzielającego. Dla umożliwienia przepompowania materiału dodaje się wodę przemysłową.
4. W wyniku procesów: flotacji i przemywania fazy stałej w pojemniku rozdzielającym odzyskuje się skoncentrowane PCB.
5. Oczyszczona gleba zostaje zagęszczona i spuszcza z dna komory przez zawór wlewu szczelinowego.
6. Woda przemysłowa zostaje grawitacyjnie spuszcza do zbiornika magazynowego w celu powtórnego jej wykorzystania w kolejnej partii zanieczyszczonego materiału.
5. Filtr węglowy stanowi część spustu z mieszalnika służącą do zatrzymania zanieczyszczonych pyłów lub oparów w trakcie ładowania składników do mieszalnika.

docelowe zanieczyszczenia i skupiają się na nim w ilości od 1 do 3 % całkowitej masy zanieczyszczonego materiału. SoPe skutecznie usuwa zanieczyszczenia organiczne takie jak dwufenyle polichlorowane i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, dioksyny oraz pestycydy w temperaturze i ciśnieniu zbliżonym do temperatury i ciśnienia otoczenia, z zastosowaniem tradycyjnych urządzeń z wyjątkiem kolumny separacyjnej zaprojektowanej przez Envirogen. W procesie można oczyszczać do 100 ton zanieczyszczonych gleb, gruntów i osadów dziennie. Proces SoPe jest półciągłym procesem periodycznym podzielonym na dwa etapy ekstrakcji. W pierwszym etapie zanieczyszczony materiał miesza się z fazą stałą (oraz odczynnikami rozdzielającym/odczynnikami rozdzielającymi, jeśli zaistnieje taka potrzeba), natomiast w drugim etapie materiał fazy stałej zostaje oddzielany na drodze flotacji. Faza stała zanieczyszczona dwufenylami polichlorowanymi jest unieszkodliwiana poprzez spalanie. Woda technologiczna jest zawracana i wykorzystywana do spłukiwania przedniej części mieszalnika oraz do usprawnienia transportu (obróbki) suchego materiału zanieczyszczonego. Oczyszczoną glebę z procesu SoPe można zastosować ponownie w tym samym miejscu jako materiał do zasypywania wykopów. W procesie redukuje się początkową objętość zanieczyszczenia do 99 % (98 % osiągnięto przy stężeniach sięgających 10 000 ppm, oczyszczając glebę w jednym cyklu procesu). Proces SoPe jest najskuteczniejszy w przypadku materiałów sypkich (grunty z dużą zawartością piasku) o niewielkiej wilgotności (wilgotność zanieczyszczonego materiału w warunkach optymalnych nie powinna przekraczać 30 %). Proces wymaga przesiewania lub przemywania frakcji o wymiarach nie większych niż 10 mm.

Technologia oczyszczania gleby i osadów opracowana i wdrożona przez firmę BERGMANN, 1550 Airport Road, Gallatin, USA. Technologia oczyszczania gleby i osadów z zanieczyszczeń metalami ciężkimi (kadm, chrom, cynk, ołów, arsen, miedź, nikiel, rtęć), PCB, substancjami ropopochodnymi oraz radionuklidami i cyjankami, polega na rozdzielaniu metodą zagęszczania oraz według wielkości zanieczyszczonych cząstek. Podstawą opracowania technologii była założenie, że większość zanieczyszczeń jest skoncentrowanych we frakcji drobnej (poniżej 63 μm). Zanieczyszczona gleba jest przesiewana w celu usunięcia z niej gruboziarnistych kawałków skały i gruzu. W celu uzyskania zawiesiny szlamowej do gleby jest dodawana woda oraz środki powierzchniowo czynne, kwasy, zasady i kompleksy chelatowe. Zawiesina szlamowa płynie do maszyny przemywającej. Przesiewacz rotacyjny, wzbogacanie w cieczach ciężkich, separatory cyklonowe oraz inne urządzenia powodują usuwanie zanieczyszczonych ilów i glin z gleby. Różny proces separacji tej technologii tworzy cztery strumienie wyjściowe: surowa czysta frakcja; wzbogacona frakcja drobna; wyseparowany, zanieczyszczony materiał humusowy; wody płuczące. Surowa czysta frakcja o rozmiarach większych niż 45 μm może być użyta jako materiał podsadzkowy, składnik betonów, materiał murarski, składnik asfaltów. Wzbogacona frakcja drobna mająca rozmiary poniżej 45 μm jest przygotowywana do późniejszego oczyszczania, zniszczenia czy też składowania. Wyseparowany zanieczyszczony materiał humusowy (gałęzie, liście, korzenie, trawy, zawadnione części drzew) są odwadniane, a następnie oczyszczane lub likwidowane. Po klasyfikacji i separacji materiał jest przemywany. Następnym etapem jest oczyszczanie wód procesowych przez flokulację i sedymentację, separowanie wody zaolejonej, czy napowietrzanie w celu usunięcia rozpuszczonych metali ciężkich i zemulgowania frakcji organicznych. Woda po oczyszczeniu jest zawracana do procesu celem ponownego jej użycia.

Technologia usuwania substancji organicznych i metali ciężkich z zanieczyszczonych gleb za pomocą Destylacji Parą Wodną firmy IT CORPORATION, 312 Directors Drive, Knoxville, Tennessee 37923, USA. Proces destylacji parą wodną i ekstrakcji metali jest procesem dwustopniowym przeprowadzonym w celu usunięcia substancji organicznych i metali ciężkich z zanieczyszczonych gleb. W pierwszym etapie zanieczyszczona gleba mieszana jest z wodą do postaci zawiesiny i podgrzewana do 100 st. Celsjusza w celu odparowania lotnych substancji organicznych. Opary powstałe w ten sposób są skraplane i zlewane, aby odseparować organiczne substancje skażające od fazy wodnej. Po dalszej obróbce mającej na celu usunięcie rozpuszczalnych substancji organicznych, skroplona woda może być powtórnie przepuszczona przez system. Gleba zostaje następnie wprowadzona jako zawiesina do etapu ekstrakcji metali. W etapie ekstrakcji metali, gleba płukana jest kwasem solnym. Na tym etapie większość metali ciężkich zostaje związana w chlorki. Następujące potem płukanie wodą w kadzi przeciwprądowej usuwa z gleby kwas resztkowy. Substancje stałe zostają odseparowane od ostatecznego roztworu wodnego poprzez sedymentację grawimetryczną. Strumień ekstraktu kwasowego kierowany jest do systemu destylacji, gdzie usuwa się nadmiar kwasu solnego. Osad denny z aparatu destylacyjnego, który zawiera metale ciężkie, jest strącany jako sole wodorotlenkowe w postaci szlamu, może być składowany lub poddawany dalszej obróbce.

Technologia usuwania metali ciężkich TerreMet firmy DOE RUN COMPANY, Boss, Missouri 65440, USA. TerraMet jest procesem ekstrakcyjnym, w którym z zanieczyszczonej gleby, pyłu, osadu ściekowego lub innego osadu wyplukuje się metale ciężkie przy pomocy firmowego wodnego roztworu płuczącego. Przykładowo, w systemie można usuwać większość metali zanieczyszczających (np. Cd., Cu, Pb, Ni, Zn, Hg) oraz oba typowe rodzaje zanieczyszczenia ołowiem (kawałki ołowiu metalicznego różnej wielkości lub rozdrobnione tlenki/sole ołowiu, często mocno związane z drobnymi elementami gleby takimi jak glina, mangan, tlenki żelaza oraz humus). Pierwszy etap obróbki polega na przesiewaniu w celu usunięcia zbyt dużych elementów oraz klasyfikacji rozmiarów cząstek. Umożliwia to szybkie oczyszczenie i oddzielenie żwiru i piasku ze składników gleby (mułu, gliny i humusu) jeśli cząstki wymagają wyplukania. Po rozpuszczeniu związków metali ich jony usuwa się i odzyskuje z wodnego medium za pomocą jednego z trzech etapów odzysku metali (wymiana jonów w roztworze, wymiana jonów na kolumnach jonitowych lub redukcja). Z wodnego medium uwalniają się metale; medium zostaje następnie ponownie wykorzystane do wyplukania kolejnej ilości metali z zanieczyszczonej gleby. Jeśli w ramach etapu odzysku metali stosuje się redukcję, metale zanieczyszczające odzyskuje się w stałej formie metalicznej. Jeśli stosuje się środek do wymiany jonów, później odpędza się go od związanego metalu w warunkach, w których czynnik ekstrakcyjny jest również w pełni odzyskany i nadający się do recyklingu. Do zasadniczych cech procesu Terra Met należy to, że etapy wyplukiwania i odzyskiwania metali prowadzi się jednocześnie. Stosuje się wielokrotne wyplukiwanie, aby zapewnić całkowite usunięcie metalu.

Technologia ekstrakcji rozpuszczalnikowej SRE (SOLV-EX) firmy SRE, INC., 158 Princeton Street, Nutley, New Jersey 07110, USA. Ekstrakcja rozpuszczalnikowa SRE (SOLV-EX) jest technologią oczyszczania gleby, osadów dennych oraz emulsji zawierających lotne lub półlotne substancje organiczne, oleje, związki smoły węglowej. Kluczowym elementem technologii jest specjalny system rozpuszczalnikowy (mieszanina składowych dipolowych i niepolarnych, które rozdzielają emulsję na olej, wodę i składniki nieorganiczne) oraz wieloetapowy ekstraktor o przepływie przeciwprądowym (o unikalnej konstrukcji zapewniającej bardzo dobry kontakt między cząstkami stałymi a rozpuszczalnikiem).

Zasadniczą zaletą procesu jest to, że można w nim oczyszczać osady i gleby o dużym uwodnieniu. Proces obejmuje trzy jednostkowe działania, do których należą oczyszczanie wstępne, ekstrakcja i frakcjonowanie rozpuszczalnika (destylacji w ciągu frakcjonującym). Szacunkowy koszt oczyszczania wynosi 30 do 50 USD na tonę przy przepustowości oczyszczalni rzędu 100 000 ton/rok. Koszt oczyszczania tą metodą jest mniejszy niż koszt spalania lub składowania na wysypisku. Ponadto, nieorganiczna frakcja cząstek stałych może zostać odzyskana w czystej formie i można ją ponownie wykorzystać lub poddać recyklingowi. System został przetestowany w zakresie oczyszczania osadów z hut, skażonej gleby ze stacji paliw, osadów z rafinerii ropy z firm naftowych. Ponadto, można w nim również oczyszczać skażone szlamy, skażone trociny i inną odpadową biomasę organiczną.

Technologia oczyszczania gleb zawierających PCB i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne firmy DEHYDRO-TECH CORPORATION, 6 Great Meadow Lane, East Hanover, New Jersey 07936, USA. Proces technologiczny⁶ pozwala na efektywne rozdzielanie niebezpiecznego materiału wsadowego w formie stałej lub ciekłej (osadów, zanieczyszczonych substancji stałych oraz odpadów przemysłowych) na trzy strumienie produktów wygodnych do zagospodarowania: czysty, suchy materiał stały, wodę całkowicie wolną od cząstek stałych i oleju, skoncentrowaną mieszaninę wyekstrahowanych związków. Pierwszy etap procesu obejmuje zadawanie wsadu recykulowanym rozpuszczalnikiem mieszanym z wodą w stosunku 5-10 funtów rozpuszczalnika/funt substancji stałych (2,27 - 4,54 kg rozpuszczalnika/0,454 kg substancji stałych). Szlam przepuszcza się następnie przez enegrooszczędny system wyparny aby odparować całą wodę. Po osuszeniu, szlam podaje się do wirówki celem oddzielenia większości rozpuszczalnika od cząstek stałych. Cząstki stałe zostają ponownie zmieszane z czystym rozpuszczalnikiem jednokrotnie lub wielokrotnie, w miarę potrzeb, celem uzyskania pożądanego poziomu ekstrakcji niebezpiecznych związków. Po końcowym odwirowaniu, pozostały rozpuszczalnik usuwa się z cząstek stałych poprzez odparowanie i odpędzanie. Składniki niebezpieczne usuwa się z rozpuszczalnika poprzez destylację; następnie można je spalić lub przeznaczyć do odzysku. W niektórych przypadkach metale ciężkie w cząstkach stałych mogą być rozpuszczane przez dodatkowe substancje zawarte w rozpuszczalnikach i mogą być jednocześnie ekstrahowane przez rozpuszczalnik. Odzyskany rozpuszczalnik zostaje ponownie wykorzystany w procesie. W ciągu ostatnich 30 lat przyznano licencje ponad 80 obiektom komercyjnym stosującym omawiany proces w dwunastu krajach.

Metoda oczyszczania gleb z metali ciężkich przy pomocy ekstrakcji kwasowej (AETS) firmy CENTER FOR HAZARDOUS MATERIALS RESEARCH, 320 William Pitt Way, Pittsburgh, Pennsylvania 15238, USA. Metoda oczyszczania przy pomocy ekstrakcji

⁶ Proces rozpoczyna się od oczyszczania wstępnego (które jest konieczne do uzyskania rozmiarów cząstek poniżej 3 mm). Po oczyszczeniu wstępnym miesza się wsad i rozpuszczalnik w recykulacyjnym systemie zasilania i zbiorniku fluidalnym. Mieszanka recykulowana jest przez urządzenie przeznaczone do odparowywania/ekstrakcji, gdzie odbywa się odparowanie wody w próżni i kondensacja, a cząstki stałe poddawane są ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Cząstki stałe zostają oddzielone od rozpuszczalnika i ponownie zetknięte jednokrotnie lub wielokrotnie ze świeżym rozpuszczalnikiem celem doprowadzenia do całkowitej ekstrakcji. Szlam zawierający cząstki stałe poddaje się odwirowaniu, a placek filtracyjny doprowadzony do części, w której następuje odpędzenie rozpuszczalnika, gdzie odparowuje się pozostały rozpuszczalnik, a następnie skrapla go w skruberze. Cząstki stałe zostają schłodzone i usunięte. Rozpuszczalnik i inne materiały rozpuszczalne w oleju zostają rozdzielone w kolumnie destylacyjnej.

kwasowej (AETS) służy do usuwania metali ciężkich z gleby⁷. AETS posiada system regeneracji polegający na usuwaniu metali z zużytego ekstrahentu i odzyskaniu kwasu do dalszego użytkowania, co umożliwia wyeliminowanie konieczności oczyszczania zużytego ekstrahentu lub usuwania podczyszczonych ścieków. Pierwszym etapem w procesie AETS jest przesiewanie gleby celem usunięcia dużych cząstek, które uznaje się za względnie czyste. Pozostała gleba przetwarzana jest w skruberze ścierającym, a następnie wchodzi w kontakt z kwasem (HCl, HNO₃, H₂SO₄). Czas zatrzymania w elemencie ekstrakcyjnym mieści się w granicach od 10 do 60 minut w zależności od rodzaju gleby, zanieczyszczeń i stężeń. Mieszanina gleby/ekstrahentu jest nieustannie wypompowywana ze zbiornika ekstrakcyjnego, a gleba i ekstrahent zostają rozdzielone. Gleba jest spłukiwana, a następnie odwadniana, natomiast ekstrahenty przepompowywane do systemu regeneracji, w którym zostają usunięte metale ciężkie i odzyskany roztwór kwasu. Po spłukaniu, gleba jest dalej odwadniana, a następnie mieszana z wapnem i nawozami, po to, aby móc ją ponownie zastosować w jej naturalnych warunkach. Po oczyszczeniu, gleba może być skierowana z powrotem do miejsca, z którego została pobrana lub wykorzystana w jakimś innym miejscu, jako czysty wypełniacz.

Metoda odzyskiwania i recyklingu metali (MRRS - Metals Recovery and Recycling System) firmy ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES INTERNATIONAL, 3 Park Plaza, Suite 215, Wyomissing, USA. Proces ma charakter półciągły⁸ i obejmuje trzy zasadnicze etapy

⁷ Nie zaleca się stosowania technologii AETS do gleb zawierających odpady cyjankowe, ze względu na to, że może wytwarzać się cyjanowódor. Nie zaleca się również stosowania metody do materiałów zawierających zanieczyszczenia w postaci metali ciężkich w ilości ponad 80 000 ppm. Powyżej tych zakresów wydajne i oszczędne mogą się okazać inne techniki usuwania pirometalurgicznego. AETS przetestowano na pięciu glebach zawierających łącznie siedem metali ciężkich: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn. Sprawność usuwania metali ciężkich mieściła się w granicach do 95 procent. Sprawność redukcji w odniesieniu do TCLP mieściła się w granicach do 99 procent.

⁸ Urządzenie do Odzysku i Recyklingu Metali (MRRS) stanowi zestaw przenośny i transportuje się go na trzech naczepach o długości czterdziestu pięciu stóp. Ponadto jeśli chodzi o powierzchnię załadowniczą, to dla potrzeb systemu o przepustowości dziesięciu ton dziennie wynosi ona 80 stóp na 80 stóp (24,4m na 24,4m). Na etapie separacji fizycznej szereg sit, urządzeń ścierających i elementów do separacji grawimetrycznej rozбивa wielkie grudy gleby, dzieli glebę na różne frakcje i usuwa pył, w którym mogą być obecne metale. Aby zapewnić skuteczne zetknięcie się z każdą cząstką kwasowego roztworu ekstrakcyjnego, dzieli się ją na jak najdrobniejsze cząstki i przepuszcza przez odpowiednie sito (typowe sito 1/16 na 1/4) przed odprowadzeniem do etapu ekstrakcji chemicznej procesu. Na etapie ekstrakcji chemicznej, szlam składający się z zanieczyszczonej gleby oraz kwasowego rozpuszczalnika jest gwałtownie poruszany w zamkniętych zbiornikach, tak aby zapewnić odpowiedni kontakt gleby i roztworu. Poruszanie kończy się mieszaniem mechanicznym i/lub wtryskiwaniem powietrza. Prędkość, z jaką rozpuszcza się jony metali i wchodzi w fazę ciekłą określa się poprzez kontrolowanie czasu zatrzymania, rozmiar cząstek stałych, stopień poruszania oraz skład roztworu ekstrakcyjnego. Po ekstrakcji rozdzielanie szlamu się na czystą glebę oraz roztwór zawierający metale dokonywany jest poprzez dekantację, odwirowanie i/lub filtrację ciśnieniową. Czystą glebę spłukuje się roztworem zasadowym celem przywrócenia pH gleby do stanu neutralnego. Roztwór neutralizujący poddaje się filtracji celem usunięcia zawiesiny i pozostałych metali do recyklingu do wykorzystania jako woda zarobowa do roztworów ekstrakcyjnych. Roztwór zawierający metale przepuszcza się przez szereg membran filtracyjnych i poddaje procesom elektrochemicznym, aby selektywnie odzyskać metale określone przepisami. W zależności od konkretnych, wchodzących w grę metali określonych przepisami oraz charakteru metali występujących naturalnie, czystość odzyskanych metali będzie się wahać w skali od 50 do 99%. Po oddzieleniu od koncentratu określonych metali, roztwór oczyszcza się celem usunięcia pozostałych metali przed recykulowaniem go do procesu.

oczyszczania: separację fizyczną, ekstrakcję chemiczną i przetwarzanie cieczy. Na etapie separacji fizycznej wykopana, zanieczyszczona gleba zostaje rozdzielona na różne frakcje, usuwa się zanieczyszczenia pyłami z zawartością metali, a następnie określa te frakcje gleby, które wymagają dalszego oczyszczania. Etap ekstrakcji chemicznej stanowi wieloetapową ekstrakcję rozpuszczalnikową, w której do rozpuszczalnika kwasowego wprowadza się firmowe dodatki, aby, w miarę możliwości usunąć zanieczyszczenia w postaci metali (pozostawiając jednocześnie metale, naturalnie występujące w glebie). Optymalny skład rozpuszczalnika/dodatków, wymagana ilość etapów oraz kluczowe parametry są charakterystyczne dla danego miejsca i określa się je każdorazowo na drodze laboratoryjnych badań możliwości w zakresie oczyszczania. Na etapie oczyszczania cieczy, rozpuszczalnik zawierający metale oczyszcza się na drodze filtracji i procesów elektrochemicznych, tak, by selektywnie odzyskać metale zanieczyszczające w formie skoncentrowanej nadającej się do recyklingu w hutach. Rozpuszczalnik oczyszcza się i recyrkuje z powrotem do części ekstrakcji chemicznej procesu. Doświadczenia technologiczne potwierdziły przydatność procesu do rekultywacji gleb zanieczyszczonych rtęcią, ołowiem, chromem, kadmem, miedzią, nikiem i cynkiem. Koszt oczyszczania w skali technicznej z zastosowaniem systemu odzysku i recyklingu metali jest specyficzny dla danego miejsca i różni się w zależności od charakterystyki gleby, docelowych stężeń i stanu chemicznego metali zanieczyszczających, stężenia metali, które nie są określone przepisami i wymaganiami w zakresie oczyszczania. Ogólnie rzecz biorąc koszt jest mniejszy od kosztu składowania na wysypisku, przemycania gleby lub stabilizacji gleby.

Odzysk ołowiu przy użyciu procesu ekstrakcji rozpuszczalnikiem wodnym. Technologia opracowana w Department of Civil and Environmental Engineering, University of Houston, Houston, TX 77204-4791, USA. W procesie ekstrakcji korzysta się z wysokiej rozpuszczalności kompleksów chlorowych ołowiu. W pierwszej fazie gleba jest przesiewana w celu usunięcia cząstek większych niż 4 mm średnicy. Następnie gleba wkładana jest do zbiornika ekstrakcyjnego i jest ekstrahowana roztworem chlorkowym o stężeniu 4 mole w czasie mniejszym niż jedna godzina. Otrzymana zawiesina jest kierowana do procesu zagęszczania. Dolne warstwy zagęszczonej zawiesiny są przepompowywane do drugiego zbiornika ekstrakcji chlorkowej, gdzie zawiesina ma kontakt ze świeżym rozpuszczalnikiem. Po katalizie ze świeżym rozpuszczalnikiem roztwór ekstrakcji z drugiego zbiornika jest wysyłany do urządzenia zagęszczającego. Dolne warstwy zawiesiny z drugiego zagęszczacza są wysyłane do systemu płukania gleby w celu usunięcia nadmiaru soli przed powrotem oczyszczonej gleby na jej pierwotne miejsce. Wierzchnie produkty (z klasyfikacji hydraulicznej) z drugiego etapu zagęszczania są odsyłane do pierwszego zbiornika ekstrakcji chlorkowej, a wierzchnie produkty z pierwszego etapu zagęszczania są odsyłane do systemu strącania ołowiu. W następnej fazie usuwany jest wodorotlenek ołowiu. Zużyty roztwór chlorkowy wysyłany jest do urządzenia regenerującego, a następnie do ponownego użycia. Technologia ta usuwa m.in. ołów z gleby, szczególnie z zanieczyszczonej związkami ołowiu ze zużytych akumulatorów.

2.4.3. Wymywanie (selektywna ekstrakcja) z odpadów wartościowych składników celem ich wykorzystania

Coraz większego znaczenia nabierają metody ekstrakcji zastosowane do wydzielania niektórych, szczególnie cennych pierwiastków bezpośrednio z masy odpadów (np. popiołów lotnych, osadów czy szlamów poprodukcyjnych), zawierających te cenne składniki w niewielkich ilościach. Niska zawartość pozyskiwanych pierwiastków w odpadach, wymusza

konieczność wzbogacenia ich zawartości na drodze ekstrakcji lub ługowania, wymiany jonowej, sorpcji etc. Metody te pozwalają na uzyskanie koncentratów, które przerabia się na drodze chemicznej, uzyskując sole lub metale [Herman, 1996].

Przykładem tego typu technologii może być opracowany i wdrożony w 1990 r. przez Hutę Metali Nieżelaznych "SZOPIENICE", Obrońców Pokoju 23, 40-390 Katowice proces *otrzymywania mosiądzu niekwalifikowanego drogą ługowania i przetopu zgarów* [IGO, 2001]. Technologia przewiduje, że zgary mosiądzów powstające w Hucie "BĘDZIN", poddaje się ługowaniu wodą w betoniarce. W procesie tym wymywa się z nich frakcję pylistą tj. w praktyce tlenek cynku. Następnie z mieszaniny oddziela się na osadnikach szlam cynkowy, który stanowi wsad do procesu elektrolizy cynku. Pozostałą frakcję metaliczną zgarów stapia się w piecach kanałowych, a wytopiony metal mosiądz niekwalifikowany zwraca się do przetopu w Walcowni Taśm.

Innym krajowym przykładem może być opracowana w Politechnice Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław technologia *ekstrakcyjnego oddzielania galu z pyłów i szlamów z produkcji aluminium metodą ługowania za pomocą roztworów otrzymanych w wyniku fermentacji melasy grzybem *Aspergillus niger** [IGO, 2001]. Technologia, wykorzystująca instalację do wielostopniowej ekstrakcji i reekstrakcji, przewiduje odzyskiwanie (na drodze ekstrakcji fosforanem trójbutylowym w ksylenie) galu z roztworów otrzymanych w wyniku ługowania odpadowych szlamów i pyłów z przetwórstwa aluminium powstających w Hucie Aluminium "KONIN" SA produktami fermentacji melasy szczepami grzyba *Aspergillus niger*. W procesie tym następuje oczyszczanie galu z trudnych do oddzielenia metali jakim są glin i żelazo pod warunkiem zredukowania żelaza do dwuwartościowego. Stosowanie jako ekstrahenta roztworu fosforanu trójbutylowego w ksylenie oraz wody jako reekstrahenta jest łatwe i zapewnia wysoki odzysk galu przy dużym stopniu oddzielania od zanieczyszczeń.

Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechniki Krakowskiej przeprowadził w 1994 r. badania technologiczne nad *ługowaniem (za pomocą kwasu) cynku z osadów przemysłowych* (powstających w procesie cynkowania). Przeprowadzono wstępne próby zastosowania osadu po ługowaniu jako pigmentu do farb [Jodko, 1994 *vide* IGO, 2001].

W Katedrze Chemicznych Podstaw Rolnictwa, Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy opracowano *technologię ekstrakcyjnego wydzielania boru z popiołów lotnych węgla kamiennego*. W badaniach prowadzonych w skali ćwierćtechnicznej na urządzeniu ekstrakcyjnym o działaniu ciągłym⁹ (cztery ekstraktory o poj. 25 kg popiołu każdy) przy czasie ekstrakcji 60 minut i temperaturze 363 K stwierdzono, że wydajność ługowania (ekstrakcji wodą) boru z popiołów lotnych zależy przede wszystkim od temperatury wody ługującej, odczynu, udziału w popiołach frakcji ziaren drobnych, sposobu ekstrakcji i jej czasu. W wyniku zastosowania ługowania, selektywnej wymiany jonowej i krystalizacji, uzyskano z popiołów lotnych preparat barowy o składzie chemicznym i właściwościach fizykochemicznych przydatnych do produkcji nawozów borowych, zwłaszcza wieloskładnikowych. [Herman, 1996].

⁹ pojedyncza bateria ekstrakcyjna działała okresowo, natomiast zestaw jako całość pracował w sposób ciągły. Przebieg procesu był następujący: popiół i woda ługująca podawane były do baterii ekstraktorów, ekstrakt kierowano do karbonizatora i po nasyceniu CO₂ podlegał dekantacji; dalej kierowany był do stacji filtrów i kolumny jonitowej (częściowa demineralizacja), do destylatora (częściowe odparowanie wody) i krystalizatora; wydzielany preparat barowy był suszony w temp. 333 K i otrzymywano produkt w postaci grysiku.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Cel i zakres badań

Głównym celem części doświadczalnej było udowodnienie i potwierdzenie badawcze tez rozprawy doktorskiej:

1. Ekstrakcja, może stanowić wstępną lub podstawową technologię utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych odpadów przemysłowych w tym odpadów niebezpiecznych.
2. Stosowanie metody funkcji charakterystycznych pozwala na modelowanie procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z odpadów stałych.

Celem naukowym części doświadczalnej było:

1. Określenie parametrów charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń ze złoża odpadów stałych o różnym rodzaju struktury matrycy.
2. Wyznaczenie wartości wskaźników charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.
3. Określenie możliwości intensyfikacji procesu ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.

oraz w oparciu o przeprowadzone badania określenie:

4. Możliwości zastosowania metody funkcji charakterystycznej do modelowania procesów ekstrakcji.
5. Podstaw technologicznych ekstrakcyjnej metody utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych stałych odpadów przemysłowych.

Zakres prac zrealizowanych w ramach części doświadczalnej obejmował:

1. Zaprojektowanie i wykonanie specjalistycznych stanowisk badawczych.
2. Wykonanie pomiarów wybranych wskaźników charakteryzujących proces ekstrakcji dla odpadów stałych o różnych strukturach matrycy: sferoidalnej i błonkowym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego, sferoidalnej i dyspersyjnym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego oraz symulującej złoża zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych ekstrahowanym ciałem.
3. Identyfikację wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących struktury badanych odpadów stałych.
4. Wykonanie pomiarów wskaźników ilościowych charakteryzujących proces ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych odpadów stałych (badane były: popioły lotne z paleniska fluidalnego opalanego węglem kamiennym, odpady formierskie i odpady rdzeniarskie oraz w części technologiczno-badawczej odpady fosfogipsu).

5. Wykonanie badań ilościowych nad intensyfikacją procesu ekstrakcji zanieczyszczeń dla wybranych odpadów stałych.
6. Wykonanie badań ilościowych nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń przez zastosowaniu różnych metodyk testów wymywania.
7. Opracowanie podstaw technologicznych ekstrakcyjnej metody utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych odpadów stałych (na przykładzie odpadów fosfogipsu oraz odpadów rdzeniarskich).

3.2. *Charakterystyka odpadów objętych badaniami*

W ramach części doświadczalnej pracy wykonano pomiary wybranych wskaźników charakteryzujących proces ekstrakcji dla odpadów stałych o różnych strukturach matrycy:

- ✓ sferoidalnej (matryca złożona z kulek monodispersyjnych) oraz błonkowym (warstewkowym) rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (badane były **odpady formierskie na bazie szkła wodnego** – tzw. masy SMS; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany),

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 24 grudnia 1997 roku w sprawie klasyfikacji odpadów (Dz. U. Nr 162, poz. 1135) [RMOŚZNiL, 1997] odpad ten sklasyfikowany jest:

- w przypadku odlewni żelaza pod pozycją 10 09 05 (grupa 10 – odpady nieorganiczne z procesów termicznych; podgrupa 10 09 – odpady z odlewnictwa żelaza; rodzaj 10 09 05 – inne zużyte rdzenie i formy odlewnicze),
- w przypadku odlewni metali nieżelaznych pod pozycją 10 10 05 (grupa 10 – odpady nieorganiczne z procesów termicznych; podgrupa 10 10 – odpady z odlewnictwa metali nieżelaznych, rodzaj 10 09 05 – inne zużyte rdzenie i formy odlewnicze).

Przedmiotowe odpady nie są zaliczone do odpadów niebezpiecznych.

Szczegółowy opis badanych odpadów formierskich przedstawiono w części technologicznej pracy (rozdz.4.2).

- ✓ sferoidalnej oraz dyspersyjnym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (badane były nieprzepalone **odpady rdzeniarskie** na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehadowej; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń - fenole),

Opad ten sklasyfikowany jest [RMOŚZNiL, 1997]:

- w przypadku odlewni żelaza pod pozycją 10 09 01 (grupa 10 – odpady nieorganiczne z procesów termicznych; podgrupa 10 09 – odpady z odlewnictwa żelaza; rodzaj 10 09 01 – rdzenie i formy odlewnicze zawierające spoiwa organiczne uszkodzone przed procesem odlewania),
- w przypadku odlewni metali nieżelaznych pod pozycją 10 10 01 (grupa 10 – odpady nieorganiczne z procesów termicznych; podgrupa 10 10 – odpady z odlewnictwa metali nieżelaznych, rodzaj 10 09 01 – rdzenie i formy odlewnicze zawierające spoiwa organiczne uszkodzone przed procesem odlewania).

Przedmiotowe odpady nie są zaliczone do odpadów niebezpiecznych.

Szczegółowy opis badanych odpadów rdzeniarskich przedstawiono w części technologicznej pracy (rozdz.4.2).

- ✓ symulującej złożę zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych ekstrahowanym ciałem stałym (badane były **odpady popiołów lotnych** z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń - siarczany).

Odpad ten sklasyfikowany jest [RMOŚZNiL, 1997] pod pozycją 10 01 06 (grupa 10 – odpady nieorganiczne z procesów termicznych; podgrupa 10 01 – odpady z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw; rodzaj 10 01 06 - inne odpady stałe z oczyszczania spalin). Przedmiotowe odpady nie są zaliczone do odpadów niebezpiecznych.

Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (badano odpady z Elektrociepłowni Warszawskich S.A., Zespołu Elektrociepłowni „Żerań” w Warszawie) – odpady paleniskowe z kotłów fluidalnych charakteryzują się innym składem chemicznym oraz właściwościami fizycznymi w porównaniu z odpadami paleniskowymi z kotłów pyłowych. Wynika to z niższej temperatury spalania (810-870 °C zamiast 1200-1600 °C) oraz dodawania do węgla kamienia wapiennego i innych dodatków zapewniających usuwanie gazów kwaśnych bezpośrednio w komorze spalania. Odpady z paleniska fluidalnego to mieszanina popiołu i sorbentu zużytego do odsiarczania spalin. Mieszanina ta, w stanie suchym, jest materiałem sypkim zawierającym w swoim składzie związki siarki z wapniem, chlorem lub fluorem oraz związki krzemu i glinu. W zależności od zawartości siarki i popiołu (substancji mineralnych) w spalonym węglu, w kotłach fluidalnych powstaje więcej odpadów niż w kotłach pyłowych (o 20-80 %). Gęstość właściwa odpadów waha się w szerokim zakresie i wynosi 1,3 – 2,6 g/cm³. Przeważają ziarna blaszkowate o średnicy (zastępczej) poniżej 20 μm, których udział w masie odpadów stanowi 50-70 % (choć występują znaczne odstępstwa ponieważ dominująca wielkość ziaren zależy od sposobu przygotowania i rodzaju stosowanego paliwa jak i samej technologii spalania). Ze względu na zawartość anhydrytu oraz wolnego tlenku wapnia, odpady zwilżone i zagęszczone twardnieją, osiągając strukturę o małej przepuszczalności i znacznej wytrzymałości na ściskanie [Kucowski, et. al., 1997]

Badaniami technologicznymi objęto: **odpady fosfogipsu** powstającego przy produkcji kwasu fosforowego. Szczegółowy opis badanych odpadów fosfogipsu zamieszczono w części doświadczalnej pracy (rozdz. 3.5.5.)

Struktury matrycy oraz rozmieszczenie ciała ekstrahowanego w badanych odpadach.

Odpady formierskie i rdzeniarskie - Badania struktury mas formierskich i rdzeniowych z ciekłymi spoiwami (szkło wodne, żywice syntetyczne) wykazały [Velikanow, 1983], że mogą występować dwa typy rozmieszczenia spoiwa na powierzchni ziaren osnowy: błonkowe (spoiwo rozłożone równomierną warstwą na całej powierzchni ziarna osnowy) i skupione (spoiwo rozłożone w postaci oddzielnych kropeł). Rozłożenie skupione występuje zwykle w przypadku mniejszej zawartości spoiwa w masie (wtedy krople spoiwa, w wyniku oddziaływania sił kapilarnych, przemieszczają się w trakcie zagęszczania masy w miejsca styku ziaren osnowy) [Lewandowski, 1991]. Jak wynika z informacji uzyskanych w Odlewni „Stalchemak” w przypadku mas formierskich na bazie szkła wodnego występuje warstewkowe (błonkowe) rozmieszczenie spoiwa (masy przygotowywane są w mieszarkach obrotowych z odpowiednio dużym dodatkiem spoiwa). Natomiast masy rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 charakteryzują się rozłożeniem skupionym (masy przygotowywane są w mieszarkach obrotowych z ograniczoną, z uwagi na aspekty ekonomiczne, ilością spoiwa). Dodatkowo badane odpady mas rdzeniarskich nieprzepalonych (monolity rdzeni) w procesie

obróbki wstępnej były rozdrabniane do wielkości cząstek ziaren osnowy, taki sposób obróbki powoduje dyspersyjne rozmieszczenie spoiwa. Oba odpady zbudowane są z matrycy kwarcowej (osnowa piaskowa), dla której można przyjąć kulisty kształt ziaren.

Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego – Specyfika powstawania odpadu powoduje, że w jego strukturze przeważają ziarna blaszkowate, a odpad stanowi mieszaninę popiołu, nadmiaru środka zużytego do odsiarczania spalin oraz związków powstających w wyniku tego procesu. Odpad dobrze symuluje złożę zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych ekstrahowanym ciałem stałym.

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe (mikroskop optyczny OPTON Axioskop z przystawką fotograficzną MC 100; powiększenie 400 x; 1 cm = 25 μm) umożliwiające porównanie struktur matryc poszczególnych badanych odpadów.

W załączniku nr 1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe (powiększenia 40 x – 1 cm = 250 μm ; 100 x - 1 cm = 100 μm oraz 400 x; 1 cm = 25 μm) struktur matryc badanych odpadów: odpadów formierskich; odpadów rdzeniarskich oraz popiołów lotnych z paleniska fluidalnego. Pozwalają one na lepszą ocenę struktury matrycy odpadów oraz sposobu rozmieszczenia czynnika ekstrahowanego.

3.3. *Metodyka prowadzenia badań*

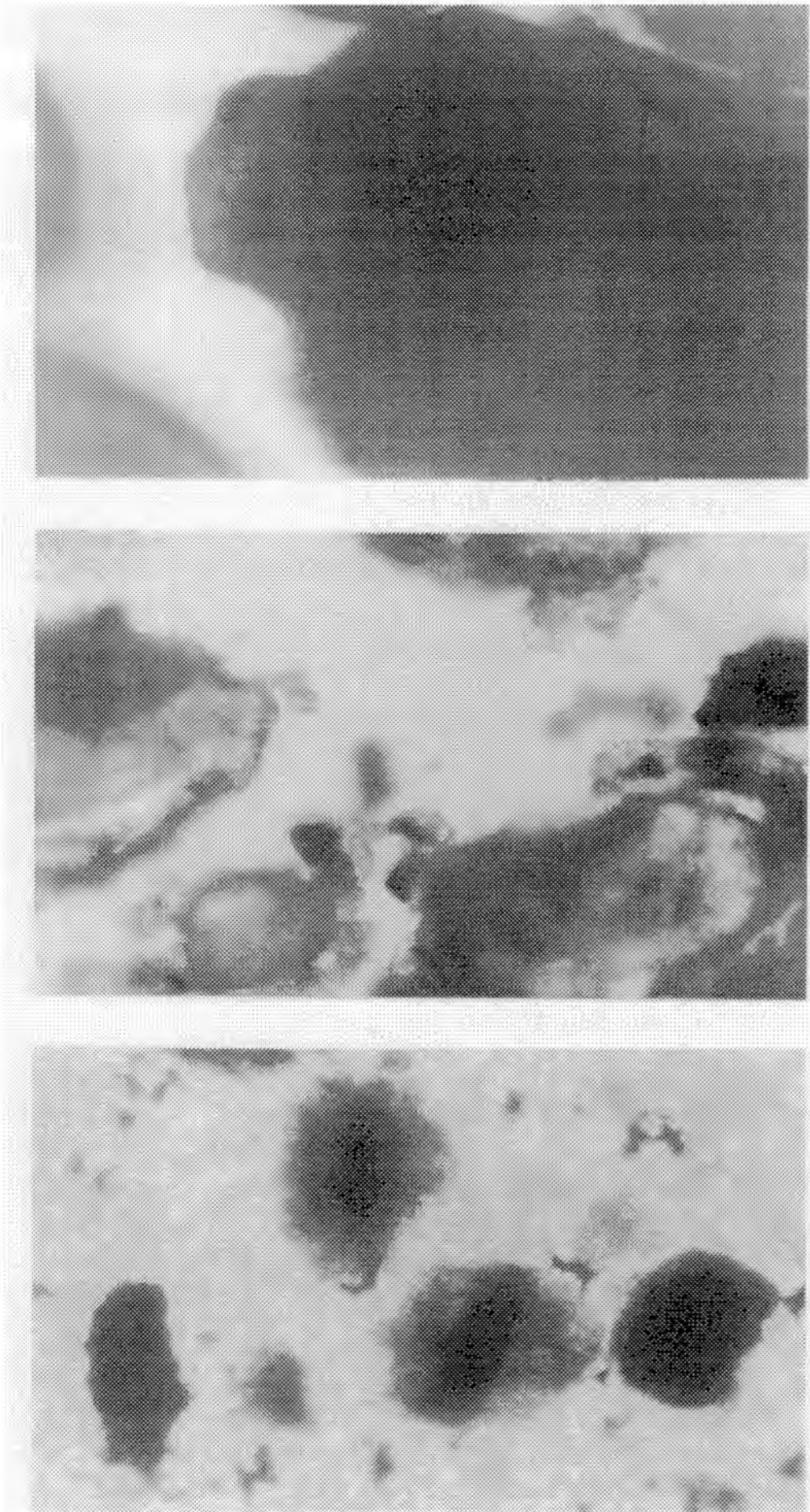
Pobór i przygotowanie prób

Poboru prób dokonywano w jednakowy sposób zgodnie z metodyką określoną normą *BN-87/9103-03*. Pobrane z wielu miejsc (rozmieszczonych równomiernie w całej masie składowanych na terenie zakładów odpadów) próbki pierwotne, mieszano i redukowano do próby średniej. Średnia próba laboratoryjna przewożona była (w szczelnie związanych workach polietylenowych zapakowanych w pojemniki polipropylenowe) do laboratorium. Próbę odpadów rdzeniarskich nieprzepalonych (ukształtowane rdzenie odlewnicze) rozdrabniano ręcznie do wielkości cząstek ziaren osnowy, a pozostałe próbki pozostawiano w stanie „surowym”). W laboratorium z prób średnich wydzielono metodą kwartowania próbki do badań. Próbki umieszczano w słoikach szklanych z doszlifowanym korkiem i oznakowywano wg ustalonego kodu stosowanego w pracach laboratoryjnych (każda próbka wpisywana była do dziennika laboratoryjnego).

Metodyki badań

Oznaczenie zawartości NaOH przeprowadzono metodą alkacymetryczną (acydymetrycznie) miareczkując 0,1 n HCl wobec wskaźnika Taschiro do pH 4,4 [*Hermanowicz et al., 1999*]. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% podawano w mg NaOH/dm³, g NaOH/kg s.m. próbki.

Oznaczenie zawartości siarczanów przeprowadzono metodą nefelometryczną, spektrofotometrem firmy Milton Roy typu Spectronic 20 D, przy długości fali świetlnej 420 nm [*Hermanowicz et al., 1999*]. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych pomiarów, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% podawano w mg SO₄²⁻/dm³, g SO₄²⁻/kg s.m. próbki.



Rysunek 5 Porównanie struktur matryc poszczególnych badanych odpadów (powiększenie 400 x; 1 cm = 25 μ m)
a – odpady formierskie; b – odpady rdzeniarskie; c- popioły lotne z paleniska fluidalnego

Oznaczenie zawartości krzemianów przeprowadzono kolorymetrycznie metodą molibdenową, spektrofotometrem firmy Milton Roy typu Spectronic 20 D, przy długości fali świetlnej 400 nm [Marczenko Z., 1968]. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych pomiarów, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% podawano, po przeliczeniu na krzem, w mg Si/dm³, g Si/kg s.m. próbki.

Oznaczenie zawartości fenoli przeprowadzono kolorymetrycznie metodą 4-aminoantypirynową bez ekstrakcji chloroformem, spektrofotometrem firmy Milton Roy typu Spectronic 20 D, przy długości fali świetlnej 510 nm [Hermanowicz et al., 1999]. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych pomiarów, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% podawano w mg fenolu/ dm³, g fenolu/kg s.m. próbki.

Oznaczenie odczynu pH przeprowadzono metodą instrumentalną, potencjometrycznie, za pomocą miernika Mettler-Toledo Delta 320, przy użyciu elektrody zespolonej firmy Ingold Messtechnik AG (kombinowanej z wbudowanym czujnikiem temperatury) typu Ingold Inlab [Hermanowicz et al., 1999]. Wyniki podawano w pH.

Wilgotność oznaczano poprzez suszenie w wago-suszarce firmy Radwag typ WPE 300 S, w temperaturze 105 °C do stałej masy [PN-93/Z-15008/01]. Wyniki podawano w [%].

Skład granulometryczny oznaczano według PN-88/B-04481. Powietrznie suchą próbkę odpadu przesiewano przez sita (zestaw sit laboratoryjnych, wytrząsarka do sit firmy Merazet, typ Thyr-2) o wielkości oczek: 1; 0,5; 0,25; 0,10 oraz 0,071 mm, a następnie poszczególne frakcje wazono na wadze laboratoryjnej (waga analityczna WA-32 firmy Zakłady Mechaniki Precyzyjnej, typu PRLTA13). Zawartość poszczególnych frakcji obliczano w [%].

Powierzchnię właściwą oznaczano metodą sorpcji błękitu metyloвого według PN-88/B-04481. Do analiz stosowano ok. 9 gramowe próby powietrznie suchego odpadu. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, których różnica wartości nie przekraczała 25% wartości średniej, podawano w [m²/g s.m.].

Metodyki badań stosowane w części doświadczalno-technologicznej przedstawiono w rozdziale 3.5.5.

3.4. Opis stanowisk badawczych

W ramach realizacji części doświadczalnej pracy zaprojektowano i wykonano dwa specjalistyczne stanowiska badawcze nad ekstrakcją zanieczyszczeń z odpadów, umożliwiające prowadzenia badań nad wymianą masy przy różnych strukturach materiału i parametrach zewnętrznych:

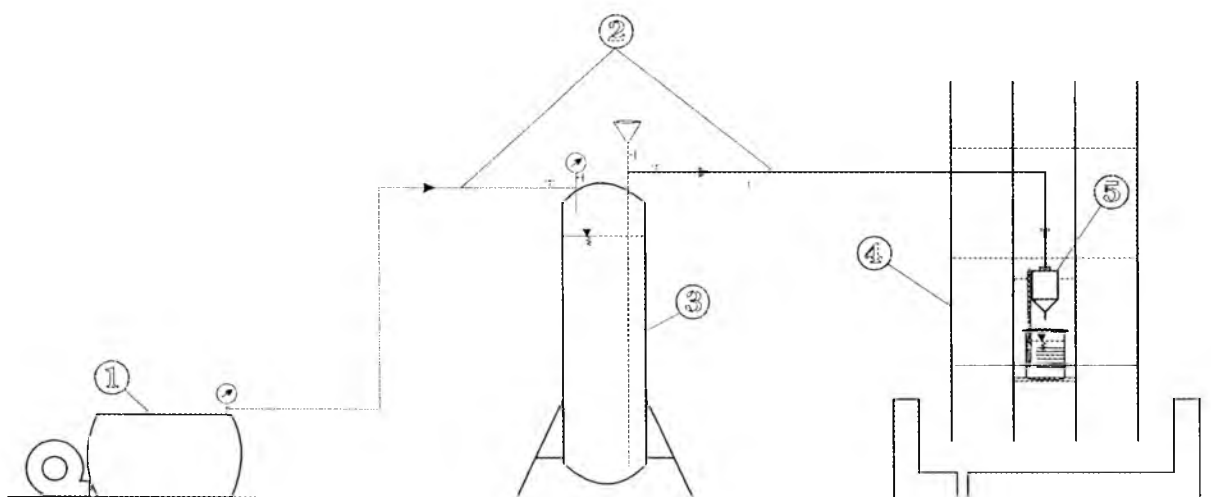
1. Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 2 at (20 m H₂O),
2. Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 0,15 at (1,5 m H₂O) z termostatowaniem czynnika ekstrahującego,

oraz stanowisko do badań technologicznych w warunkach quasi-dynamicznych (mieszanie przy określonym stosunku masy odpadu i wody destylowanej oraz określonym czasie kontaktu) oraz dynamicznych (infiltracyjny test kolumnowy). Stanowiska badawcze zlokalizowano w laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Miejskiego Instytutu Systemów Inżynierii Środowiska PW (sala 715).

3.4.1. Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 2 at.

Stanowisko badawcze jest wyposażone w następujące elementy i urządzenia (numeracja zgodna ze schematem przedstawionym na rys 6):

1. Sprężarka olejowa z silnikiem elektrycznym i zbiornikiem ciśnieniowym o poj. 50 dm³ wraz z aparaturą kontrolno-pomiarową oraz osprzętem regulacyjno-sterującym,
2. Zespół przewodów doprowadzających sprężone powietrze i odprowadzających czynnik ekstrahujący (wodę destylowaną),
3. Zbiornik ciśnieniowo-retencyjny czynnika ekstrahującego o pojemności czynnej 10 dm³ wraz z aparaturą kontrolno-pomiarową oraz osprzętem regulacyjno-sterującym,
4. Kratownica laboratoryjna zamontowana na skanalizowanej tacy,
5. Ciśnieniowe naczynie pomiarowe umożliwiające dokonanie badań 100 g próbki odpadów.



Rysunek 6 Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 2 at.

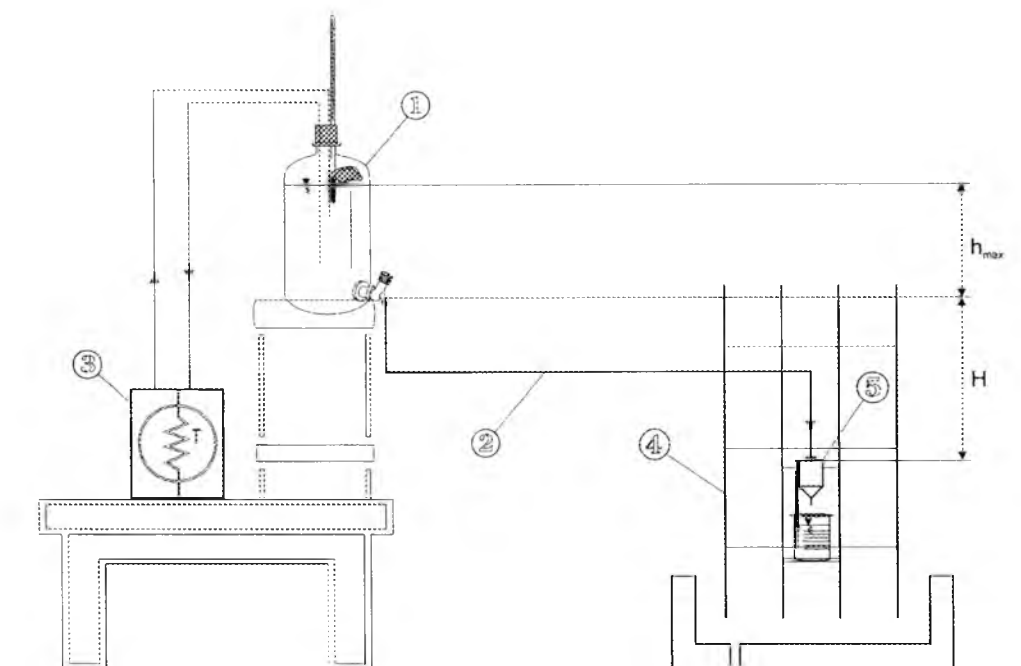
3.4.2. Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 0,15 at z termostatowaniem czynnika ekstrahującego.

Stanowisko badawcze jest wyposażone w następujące elementy i urządzenia (numeracja zgodna ze schematem przedstawionym na rys 7):

1. Zbiornik retencyjny czynnika ekstrahującego o pojemności czynnej 10 dm³,
2. Zespół przewodów doprowadzających i odprowadzających czynnik ekstrahujący,
3. Termostat firmy Medingen do zewnętrznego termostatowania (typ B 2) wraz z aparaturą kontrolno-pomiarową oraz osprzętem regulacyjno-sterującym (typu E 1),
4. Kratownica laboratoryjna zamontowana na skanalizowanej tacy,

5. Ciśnieniowe naczynie pomiarowe umożliwiające dokonanie badań 100 g próbki odpadów.

W trakcie badań na obu stanowiskach zachowywano podobne warunki hydrauliczne charakteryzujące przepływ rozpuszczalnika przez złożo odpadu. Wydatek objętościowy V wody destylowanej wahał się w granicach $0,63 - 0,57 \text{ cm}^3/\text{s}$ ($37,0 - 34,4 \text{ cm}^3/\text{min.}$). Prędkość pozorną u (odniesiona do całego przekroju aparatu - $u = V/F$ gdzie: V - wydatek objętościowy, F – powierzchnia przekroju aparatu) często określana mianem prędkości filtracji [Orzechowski, et. al., 1997] wynosiła odpowiednio $0,0376 - 0,0340 \text{ cm/s}$ ($3,76 - 3,40 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) czyli zawierała się w zakresie swobodnego ruchu cieczy w odpadzie (prędkość filtracji gdy spadek hydrauliczny $I = 1$; dla piasków $k = 6 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) [Orzechowski, et. al., 1997].



Rysunek 7 Stanowisko do badań ekstrakcji zanieczyszczeń pod ciśnieniem 0,15 at z termostatowaniem czynnika ekstrahującego.

3.4.3. Stanowisko do badań technologicznych

Stanowisko badawcze do badań technologicznych w warunkach quasi-dynamicznych (mieszanie przy określonym stosunku masy odpadu i wody destylowanej oraz określonym czasie kontaktu) oraz dynamicznych (infiltracyjny test kolumnowy) zlokalizowano w laboratorium ZOSM. Szczegółowy opis stanowisk znajduje się w rozdziale 3.5.5. niniejszej pracy.

3.5. Wyniki badań

W ramach części doświadczalnej przeprowadzono szereg cykli badawczych nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania wybranych wskaźników zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy. Przebadano również wpływ uziarnienia próbek

na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń. Przeprowadzono badania ilościowe nad efektywnością procesu ekstrakcji zanieczyszczeń przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania, zalecanych przez:

- Rozporządzenie Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. Nr 120 poz. 1284) – przygotowanie wyciągów wodnych z odpadów (metodyka zalecana przez GIOŚ),
- PN-97/Z-15009 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego

oraz dokonano porównania z badaną w ramach pracy dynamiczną metodyką wymywania (stanowiącą formę infiltracyjnego testu kolumnowego).

Przeprowadzono badania wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących strukturę badanych odpadów stałych (powierzchnia właściwa, skład granulometryczny, charakterystyka kształtu i rozmieszczenia substancji ekstrahowanej wraz z wykonaniem zdjęć mikroskopowych).

W ramach pracy określono podstawy technologiczne metody unieszkodliwiania odpadów poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń wraz z zakresem jej stosowania dla wybranych grup odpadów (odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehidowej oraz odpady fosfogipsu).

3.5.1. Badania wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących strukturę badanych odpadów stałych.

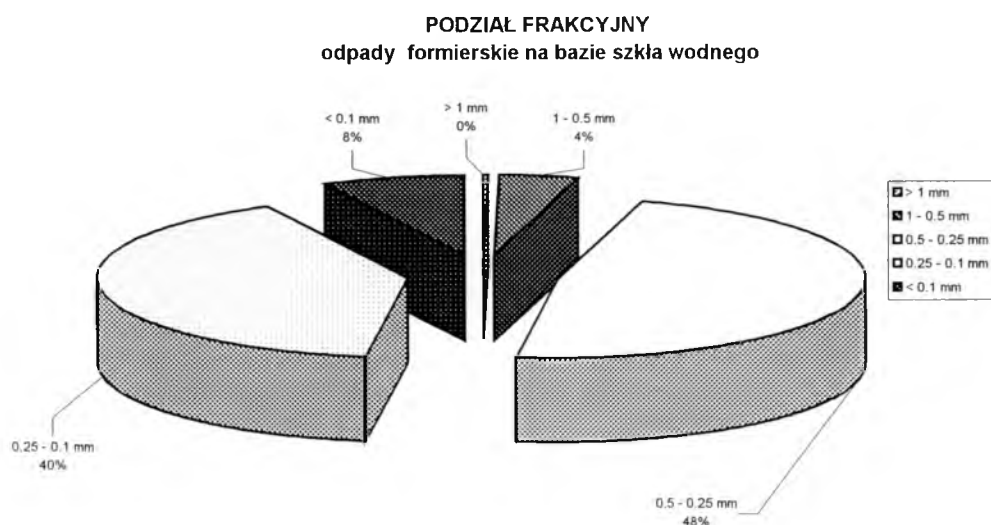
W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań wybranych parametrów fizycznych charakteryzujących badane odpady.

Tabela 5 Wybrane parametry fizyczne charakteryzujące badane odpady.

Wskaźnik	Jednostka	Odpady		
		formierskie na bazie szkła wodnego – tzw. masy SMS	nieprzeżalone (surowe) rdzeniarskie na bazie żywicy F-130	popioły lotne z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny
Zawartość składników lotnych w temperaturze 105° (wilgotność)	%	0,38	0,84	0,40
Powierzchnia właściwa	m ² /g s.m.	0,342	0,252	5,46

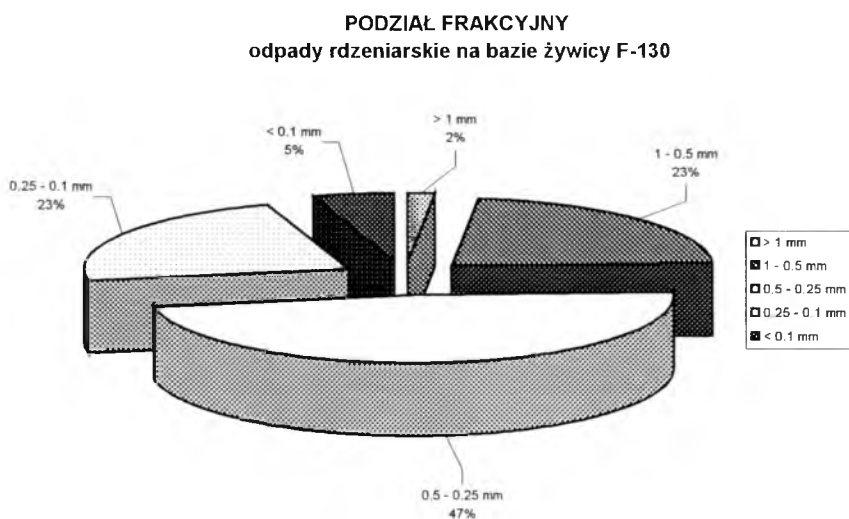
Wszystkie badane odpady charakteryzowały się bardzo małą wilgotnością. Odpady formierskie i rdzeniarskie cechuje podobna i typowa dla osnowy kwarcowej powierzchnia właściwa (piaski syplkie suche 0,01 – 0,016 m²/g; kwarc sproszkowany 0,425 – 0,556 m²/g). Odpady popiołów z paleniska fluidalnego charakteryzuje stosunkowo wysoka powierzchnia właściwa.

Na rysunkach 8, 9 i 10 przedstawiono wyniki badań podziału frakcyjnego badanych odpadów.



Rysunek 8 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów formierskich.

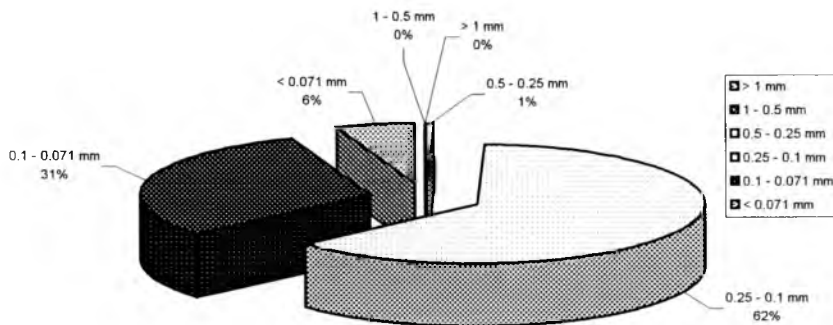
W przypadku odpadów formierskich frakcja > 0,25 mm stanowi 52,1 %, natomiast frakcja < 0,25 mm 47,9 % całości odpadu (obie frakcje przyjęto do dalszych badań). Należy podkreślić, że frakcje dominujące (88 %) to: 0,25 – 0,1 mm (ca 40 %) oraz 0,5 – 0,25 mm (ca 48 %).



Rysunek 9 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów rdzeniarskich.

W przypadku odpadów rdzeniarskich frakcja > 0,5 mm stanowi 24,2 %, frakcja 0,5 – 0,25 mm stanowi 48,0 % natomiast frakcja < 0,25 mm 27,8 % całości odpadu (wymienione frakcje przyjęto do dalszych badań). Należy podkreślić, że frakcją dominującą jest frakcja 0,5 – 0,25 mm.

PODZIAŁ FRAKCYJNY
odpady popiołów z paleniska fluidalnego



Rysunek 10 Skład granulometryczny (podział frakcyjny) badanych odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego.

W przypadku odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego frakcja $> 0,1$ mm stanowi 63,2 %, natomiast frakcja $< 0,1$ mm 36,8 % całości odpadu (obie frakcje przyjęto do dalszych badań). Należy podkreślić, że frakcję dominującą (ca 62 %) stanowi frakcja 0,25 – 0,1 mm.

3.5.2. Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

Badaniom poddawano każdorazowo próbki:

- a) odpadów formierskich na bazie szkła wodnego; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany,
- b) odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – fenole,
- c) odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – siarczany,

o masie 100 g (wyjątek stanowiły odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego dla których badano próbki o masie 10 g).

Badania prowadzono dla czterech temperatur czynnika ekstrahującego (5°C, 10°C, 20°C, 30°C) na stanowisku badawczym nr 2 (patrz rozdział. 3.4.). W przypadku odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego, z uwagi na brak wpływu temperatury na proces wmywania zanieczyszczeń, badano tylko dwie temperatury czynnika ekstrahującego (20°C i 30°C).

Wyniki badań zestawiono poniżej w tabelach oraz w formie graficznej na wykresach (załącznik nr 2).

- a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – NaOH oraz krzemiany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu, pH poszczególnych partii eluatu oraz efektywność wymywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 6 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	9768	703,3	703,3	10,43	66,8
2	50	100	468	23,4	726,7	9,78	69
3	50	150	448	22,4	749,1	9,48	71,2
4	50	200	196	9,8	758,9	9,01	72,2
5	50	250	196	9,8	768,7	8,97	73,2
6	50	300	164	8,2	776,9	8,91	74
7	100	400	148	14,8	791,7	9,34	75,5
8	100	500	136	13,6	805,3	9,28	76,9
9	100	600	120	12	817,3	9,29	78,2
10	100	700	112	11,2	828,5	9,19	79,4
11	150	850	100	15	843,5	9,71	81
12	150	1000	84	12,6	856,1	9,61	82,3
13	200	1200	72	14,4	870,5	9,65	83,9
14	200	1400	58	11,6	882,1	9,57	85,2
15	300	1700	48	14,4	896,5	9,51	87
16	300	2000	40	12	908,5	9,3	88,4
17	500	2500	32	16	924,5	9,08	90,5
18	500	3000	26	13	937,5	8,77	92,3
19	500	3500	20	10	947,5	8,12	93,8
20	500	4000	16	8	955,5	8,25	95,1
21	500	4500	16	8	963,5	8,47	96,4
22	500	5000	14	7	970,5	8,34	97,7
23	500	5500	13	6,5	977	8,1	98,9
24	500	6000	12	6	983	8,04	100

Tabela 7 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	14780	739	739	10,37	72,6
2	50	100	1278	63,9	802,9	10,68	78,9
3	50	150	358	17,9	820,8	10,63	80,7
4	50	200	278	13,9	834,7	10,54	82,1
5	50	250	258	12,9	836,6	10,5	82,2
6	50	300	238	11,9	848,5	10,41	83,4
7	100	400	222	22,2	870,7	10,53	85,6
8	100	500	190	19	889,7	10,44	87,5
9	100	600	154	15,4	905,1	10,38	89,0
10	100	700	130	13	918,1	10,32	90,2
11	150	850	106	15,9	934	10,32	91,8
12	150	1000	82	12,3	946,3	10,22	93,0
13	200	1200	62	12,4	958,7	10,16	94,2
14	200	1400	50	10	968,7	10,06	95,2
15	300	1700	36	10,8	979,5	9,92	96,3
16	300	2000	26,2	7,9	987,4	9,77	97,1
17	500	2500	19,8	9,9	997,3	9,61	98,0
18	500	3000	12	6	1003,3	9,41	98,6
19	500	3500	8	4	1007,3	9,18	99,0
20	500	4000	6	3	1010,3	9	99,3
21	500	4500	4	2	1012,3	8,84	99,5
22	500	5000	4	2	1014,3	8,72	99,7
23	500	5500	3	1,5	1015,7	8,45	99,8
24	500	6000	3	1,5	1017,3	8,3	100,0

Tabela 8 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	13118	655,9	655,9	10,4	72,5
2	50	100	598	29,9	685,8	11,25	75,9
3	50	150	238	11,9	697,7	11,32	77,2
4	50	200	182	9,1	706,8	10,71	78,2
5	50	250	154	7,7	714,5	10,6	79,0
6	50	300	134	6,7	721,2	10,48	79,8
7	100	400	118	11,8	733	11,37	81,1
8	100	500	102	10,2	743,2	11,36	82,2
9	100	600	94	9,4	752,6	11,17	83,2
10	100	700	78	7,8	760,4	11,12	84,1
11	150	850	74	11,1	771,5	11,17	85,3
12	150	1000	66	9,9	781,4	11,15	86,4
13	200	1200	58	11,6	793	11,2	87,7
14	200	1400	50	10	803	11,13	88,8
15	300	1700	44	13,2	816,2	11,01	90,3
16	300	2000	38	11,4	827,6	10,94	91,5
17	500	2500	32	16	843,6	10,82	93,3
18	500	3000	26	13	856,6	10,64	94,7
19	500	3500	20	10	866,6	10,48	95,9
20	500	4000	16	8	874,6	10,29	96,7
21	500	4500	14	7	881,6	10,29	97,5
22	500	5000	12	6	887,6	10,19	98,2
23	500	5500	9	4,5	892,1	9,99	98,7
24	500	6000	8	4	896,1	9,79	99,1
25	500	6500	6	3	899,1	9,77	99,4
26	500	7000	4	2	901,1	9,64	99,7
27	500	7500	3	1,5	902,6	9,47	99,8
28	500	8000	3	1,5	904,1	9,25	100,0

Tabela 9 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	12758	637,9	637,9	10,43	72,8
2	50	100	578	28,9	666,8	11,05	76,1
3	50	150	178	8,9	675,7	10,94	77,1
4	50	200	142	7,1	682,8	10,53	77,9
5	50	250	126	6,3	689,1	10,45	78,6
6	50	300	110	5,5	694,6	10,45	79,3
7	100	400	106	10,6	705,2	11,33	80,5
8	100	500	86	8,6	713,8	11,29	81,5
9	100	600	78	7,8	721,6	11,2	82,4
10	100	700	74	7,4	729	11,2	83,2
11	150	850	66	9,9	738,9	11,29	84,3
12	150	1000	58	8,7	747,6	11,22	85,3
13	200	1200	50	10	757,6	11,22	86,5
14	200	1400	44	8,8	766,4	11,1	87,5
15	300	1700	38	11,4	777,8	11,04	88,8
16	300	2000	34	10,2	788	10,99	89,9
17	500	2500	30	15	803	10,83	91,6
18	500	3000	25	12,5	815,5	10,79	93,1
19	500	3500	22	11	826,5	10,6	94,3
20	500	4000	19	9,5	836	10,49	95,4
21	500	4500	17	8,5	844,5	10,46	96,4
22	500	5000	14	7	851,5	10,39	97,2
23	500	5500	12	6	857,5	10,31	97,9
24	500	6000	9	4,5	862	10,18	98,4
25	500	6500	8,4	4,2	866,2	10,15	98,9
26	500	7000	8	4	870,2	10,04	99,3
27	500	7500	6	3	873,2	9,95	99,7
28	500	8000	6	3	876,2	9,78	100,0

Tabela 10 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	222,71	11,14	11,1	13,5
2	50	100	56,94	2,85	14	17,0
3	50	150	26,55	1,33	15,3	18,5
4	50	200	19,39	0,97	16,3	19,8
5	50	250	20,12	1,01	17,3	21,0
6	50	300	10,02	0,5	17,8	21,6
7	100	400	7,98	0,8	18,6	22,5
8	100	500	8,31	0,83	19,4	23,5
9	100	600	11,89	1,19	20,6	25,0
10	100	700	10,34	1,03	21,7	26,3
11	150	850	11,65	1,75	23,4	28,4
12	150	1000	12,79	1,92	25,3	30,7
13	200	1200	14,17	2,83	28,2	34,2
14	200	1400	15,5	3,1	31,3	37,9
15	300	1700	15,39	4,62	35,9	43,5
16	300	2000	16,45	4,94	40,8	49,5
17	500	2500	12,38	6,19	47	57,0
18	500	3000	8,47	4,24	51,2	62,1
19	500	3500	8,71	4,36	55,6	67,4
20	500	4000	7,74	3,87	59,5	72,1
21	500	4500	6,84	3,42	62,9	76,2
22	500	5000	6,68	3,34	66,2	80,2
23	500	5500	5,78	2,89	69,1	83,8
24	500	6000	6,03	3,02	74,1	89,8
25	500	6500	5,6	2,8	74,9	90,8
26	500	7000	5,21	2,61	77,6	94,1
27	500	7500	5	2,5	80,1	97,1
28	500	8000	4,8	2,4	82,5	100,0

Tabela 11 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	254	12,7	12,7	11,1
2	50	100	64	3,2	15,9	13,9
3	50	150	37	1,85	17,75	15,5
4	50	200	34	1,7	19,45	17,0
5	50	250	30	1,5	20,95	18,3
6	50	300	29	1,45	22,4	19,6
7	100	400	23	2,3	24,7	21,6
8	100	500	21	2,1	26,8	23,5
9	100	600	20,5	2,05	28,85	25,3
10	100	700	19	1,9	30,75	26,9
11	150	850	17,3	2,6	33,35	29,2
12	150	1000	16	2,4	35,75	31,3
13	200	1200	16	3,2	38,95	34,1
14	200	1400	15,8	3,15	42,1	36,9
15	300	1700	16,3	4,9	47	41,2
16	300	2000	15,7	4,7	51,7	45,3
17	500	2500	13,6	6,8	58,5	51,2
18	500	3000	12,8	6,4	64,9	56,8
19	500	3500	12,4	6,2	71,1	62,3
20	500	4000	11,2	5,6	76,7	67,2
21	500	4500	10,8	5,4	82,1	71,9
22	500	5000	10,5	5,25	87,35	76,5
23	500	5500	10,1	5,05	92,4	80,9
24	500	6000	9,6	4,8	97,2	85,1
25	500	6500	9,1	4,55	101,75	89,1
26	500	7000	8,8	4,4	106,15	93,0
27	500	7500	8,4	4,2	110,35	96,6
28	500	8000	7,7	3,85	114,2	100,0

Tabela 12 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	164	8,2	8,2	11,1
2	50	100	46	2,3	10,5	14,2
3	50	150	18	0,9	11,4	15,4
4	50	200	16	0,8	12,2	16,4
5	50	250	14	0,7	12,9	17,4
6	50	300	12	0,6	13,5	18,2
7	100	400	12	1,2	14,7	19,8
8	100	500	12	1,2	15,9	21,4
9	100	600	11	1,1	17	22,9
10	100	700	11	1,1	18,1	24,4
11	150	850	10,7	1,6	19,7	26,5
12	150	1000	10,3	1,55	21,25	28,6
13	200	1200	10,8	2,15	23,4	31,5
14	200	1400	11	2,2	25,6	34,5
15	300	1700	11,7	3,5	29,1	39,2
16	300	2000	11	3,3	32,4	43,7
17	500	2500	10,4	5,2	37,6	50,7
18	500	3000	9,6	4,8	42,4	57,1
19	500	3500	8,4	4,2	46,6	62,8
20	500	4000	8	4	50,6	68,2
21	500	4500	7,6	3,8	54,4	73,3
22	500	5000	6,8	3,4	57,8	77,9
23	500	5500	6,2	3,1	60,9	82,1
24	500	6000	6	3	63,9	86,1
25	500	6500	5,8	2,9	66,8	90,0
26	500	7000	5,2	2,6	69,4	93,5
27	500	7500	5	2,5	71,9	96,9
28	500	8000	4,6	2,3	74,2	100,0

Tabela 13 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	152	7,6	7,6	11,2
2	50	100	41	2,05	9,65	14,2
3	50	150	17	0,85	10,5	15,5
4	50	200	14	0,7	11,2	16,5
5	50	250	12	0,6	11,8	17,4
6	50	300	11	0,55	12,35	18,2
7	100	400	10,5	1,05	13,4	19,7
8	100	500	10	1	14,4	21,2
9	100	600	9,5	0,95	15,35	22,6
10	100	700	9	0,9	16,25	23,9
11	150	850	10	1,5	17,75	26,2
12	150	1000	9,7	1,45	19,2	28,3
13	200	1200	10,2	2,05	21,25	31,3
14	200	1400	9,5	1,9	23,15	34,1
15	300	1700	10,7	3,2	26,35	38,8
16	300	2000	10,2	3,05	29,4	43,3
17	500	2500	10	5	34,4	50,7
18	500	3000	9,2	4,6	39	57,5
19	500	3500	8	4	43	63,4
20	500	4000	7,4	3,7	46,7	68,8
21	500	4500	6,6	3,3	50	73,7
22	500	5000	6,2	3,1	53,1	78,3
23	500	5500	6	3	56,1	82,7
24	500	6000	5,5	2,75	58,85	86,7
25	500	6500	5	2,5	61,35	90,4
26	500	7000	4,8	2,4	63,75	94,0
27	500	7500	4,2	2,1	65,85	97,1
28	500	8000	4	2	67,85	100,0

- b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej*; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – fenole. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu oraz efektywność wmywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 14 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wmywania [%]
1	50	50	2,8	0,14	0,14	36,4
2	50	100	1,5	0,075	0,215	55,8
3	50	150	1	0,05	0,265	68,8
4	50	200	0,6	0,03	0,295	76,6
5	50	250	0,44	0,022	0,317	82,3
6	50	300	0,3	0,015	0,332	86,2
7	100	400	0,24	0,024	0,356	92,5
8	100	500	0,14	0,014	0,37	96,1
9	100	600	0,1	0,01	0,38	98,7
10	100	700	0,04	0,004	0,384	99,7
11	150	850	0,01	0,001	0,385	100,0
12	150	1000	0	0	0,385	100,0

Tabela 15 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wmywania [%]
1	50	50	2,88	0,144	0,144	35,9
2	50	100	1,54	0,077	0,221	55,1
3	50	150	1,02	0,051	0,272	67,8
4	50	200	0,64	0,032	0,304	75,8
5	50	250	0,54	0,027	0,331	82,5
6	50	300	0,3	0,015	0,346	86,3
7	100	400	0,24	0,024	0,37	92,3
8	100	500	0,15	0,015	0,385	96,0
9	100	600	0,12	0,012	0,397	99,0
10	100	700	0,04	0,004	0,401	100,0
11	150	850	0	0	0,401	100,0

Tabela 16 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	2,6	0,13	0,13	36,2
2	50	100	1,52	0,076	0,206	57,4
3	50	150	0,92	0,046	0,252	70,2
4	50	200	0,66	0,033	0,285	79,4
5	50	250	0,34	0,017	0,302	84,1
6	50	300	0,3	0,015	0,317	88,3
7	100	400	0,22	0,022	0,339	94,4
8	100	500	0,13	0,013	0,352	98,1
9	100	600	0,05	0,005	0,357	99,4
10	100	700	0,02	0,002	0,359	100,0
11	150	850	0	0	0,359	100,0

Tabela 17 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	2,5	0,125	0,125	36,0
2	50	100	1,52	0,076	0,201	57,9
3	50	150	0,84	0,042	0,243	70,0
4	50	200	0,6	0,03	0,273	78,7
5	50	250	0,38	0,019	0,292	84,1
6	50	300	0,28	0,014	0,306	88,2
7	100	400	0,19	0,019	0,325	93,7
8	100	500	0,13	0,013	0,338	97,4
9	100	600	0,05	0,005	0,343	98,8
10	100	700	0,03	0,003	0,346	99,7
11	150	850	0,01	0,001	0,347	100,0
12	150	1000	0	0	0,347	100,0

- c) odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu, pH poszczególnych partii eluatu oraz efektywność wymywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 18 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20°C, próbka średnia – „surowa” – siarczany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Masa SO ₄ ²⁻ w próbce [mg]	Masa SO ₄ ²⁻ narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	100	100	360	36	36	11,79	6,9
2	100	200	131,5	13,15	49,15	11,69	9,4
3	100	300	99,6	9,96	59,11	11,5	11,3
4	200	500	95,4	19,08	78,19	11,42	15,0
5	200	700	89,4	17,88	96,07	11,29	18,4
6	300	1000	84,2	25,26	121,33	11,17	23,2
7	400	1400	78,2	31,28	152,61	11,07	29,2
8	600	2000	70	42	194,61	10,98	37,3
9	1000	3000	55,6	55,6	250,21	10,85	47,9
10	1000	4000	50,6	50,6	300,81	10,74	57,6
11	1000	5000	40,6	40,6	341,41	10,64	65,4
12	1000	6000	36,5	36,5	377,91	10,57	72,4
13	1000	8000	29,9	59,8	437,71	10,41	83,9
14	2000	10000	22,2	44,4	482,11	10,21	92,4
15	1000	11000	19,7	19,7	501,81	10,18	96,1
16	1000	12000	20,2	20,2	522,01	10,13	100,0

Tabela 19 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – siarczany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Masa SO ₄ ²⁻ w próbce [mg]	Masa SO ₄ ²⁻ narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	100	100	391,5	39,15	39,15	11,34	7,5
2	100	200	110	11	50,15	11,38	9,6
3	100	300	94,4	9,44	59,59	11,35	11,4
4	200	500	90,4	18,08	77,67	11,31	14,8
5	200	700	82,2	16,44	94,11	11,1	17,9
6	300	1000	76	22,8	116,91	10,95	22,3
7	400	1400	71	28,4	145,31	10,74	27,7
8	600	2000	64,7	38,28	183,59	10,59	35,0
9	1000	3000	52,6	52,6	236,19	10,4	45,0
10	1000	4000	48,6	48,6	284,79	10,26	54,3
11	1000	5000	40,6	40,6	325,39	10,17	62,0
12	1000	6000	36,5	36,5	361,89	10,13	69,0
13	1000	8000	32,4	64,8	426,69	10,11	81,3
14	2000	10000	26,8	53,6	480,29	10,04	91,5
15	1000	11000	21,7	21,7	501,99	9,99	95,7
16	1000	12000	22,7	22,7	524,69	9,97	100,0

3.5.3. Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

Badaniom poddawano każdorazowo próbki:

- odpadów formierskich na bazie szkła wodnego; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany. Biorąc pod uwagę skład granulometryczny odpadu, badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji > 0,25 mm oraz próbka frakcji < 0,25 mm).
- odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehadowej; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – fenole. Biorąc pod uwagę skład granulometryczny odpadu, badania prowadzono dla czterech prób o różnej wielkości ziaren matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji > 0,5 mm, próbka frakcji 0,5-0,25 mm oraz próbka frakcji < 0,25 mm).
- odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Biorąc pod uwagę skład granulometryczny odpadu, badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren

matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji > 0,1 mm oraz próbka frakcji < 0,1 mm),

o masie 100 g (wyjątek stanowiły odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego dla których badano próbki o masie 10 g).

Badania przeprowadzono na stanowiskach badawczych nr 1 i 2 (patrz pkt. 3.4.) dla prób o różnej wielkości ziaren matrycy przy temperaturze czynnika ekstrahującego $t = 20^{\circ}\text{C}$. Wyniki badań zestawiono poniżej w tabelach oraz w formie graficznej na wykresach (załącznik nr 2).

- a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego*; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – NaOH oraz krzemiany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu, pH poszczególnych partii eluatu oraz efektywność wmywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 20 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji > 0,25mm – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wmywania [%]
1	50	50	7448	372,4	372,4	10,5	67,2
2	50	100	228	22,8	395,2	11,16	71,3
3	50	150	168	8,4	403,6	10,22	72,8
4	50	200	172	8,6	412,2	10,17	74,4
5	50	250	148	7,4	419,6	10,14	75,7
6	50	300	140	7	426,6	10,09	77,0
7	100	400	124	12,4	439	10,43	79,2
8	100	500	108	10,8	449,8	10,33	81,2
9	100	600	94	9,4	459,2	10,2	82,9
10	100	700	80	8	467,2	10,12	84,3
11	150	850	64	9,6	476,8	10,07	86,0
12	150	1000	46	6,9	483,7	9,9	87,3
13	200	1200	32	6,4	490,1	9,67	88,4
14	200	1400	24	4,8	494,9	9,17	89,3
15	300	1700	16	5,1	500	8,95	90,2
16	300	2000	14	4,2	504,2	8,62	91,0
17	500	2500	12	6	510,2	8,47	92,1
18	500	3000	12	6	516,2	8,52	93,1
19	500	3500	12	6	522,2	8,66	94,2
20	500	4000	14	7	529,2	8,63	95,5
21	500	4500	13	6,5	535,7	8,65	96,7
22	500	5000	12	6	541,7	8,71	97,7
23	500	5500	12	6	547,7	8,72	98,8
24	500	6000	13	6,5	554,2	8,68	100,0

Tabela 21 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji < 0,25mm – NaOH)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie NaOH [mg/dm ³]	Masa NaOH w próbce [mg]	Masa NaOH narastająco [mg]	pH	Efektywność wmywania [%]
1	50	50	18510	925,5	925,5	10,43	75,4
2	50	100	674	33,7	959,2	10,8	78,2
3	50	150	350	17,5	976,7	10,71	79,6
4	50	200	280	14	990,7	10,12	80,8
5	50	250	254	12,7	1003,4	10,36	81,8
6	50	300	238	11,9	1015,3	10,27	82,8
7	100	400	214	21,4	1036,7	10,81	84,5
8	100	500	198	19,8	1056,5	10,73	86,1
9	100	600	178	17,8	1074,3	10,59	87,6
10	100	700	158	15,8	1090,1	10,55	88,9
11	150	850	138	20,7	1110,8	10,52	90,5
12	150	1000	118	17,7	1128,5	10,49	92,0
13	200	1200	94	18,8	1147,3	10,46	93,5
14	200	1400	78	15,6	1162,9	10,33	94,8
15	300	1700	62	18,6	1181,5	10,19	96,3
16	300	2000	46	13,8	1195,3	10,07	97,4
17	500	2500	28	14	1209,3	9,86	98,6
18	500	3000	16	8	1217,3	9,65	99,2
19	500	3500	10	5	1222,3	9,41	99,6
20	500	4000	6	3	1225,3	9,16	99,9
21	500	4500	3	1,5	1226,8	9,02	100,0
22	500	5000	0	0	1226,8	8,73	100,0
23	500	5500	0	0	1226,8	8,39	100,0
24	500	6000	0	0	1226,8	8,25	100,0

Tabela 22 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji > 0,25mm – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	195,26	9,76	9,8	18,1
2	50	100	29,49	1,47	11,2	20,7
3	50	150	12,79	0,63	11,9	22,0
4	50	200	12,87	0,64	12,5	23,1
5	50	250	13,03	0,65	13,2	24,4
6	50	300	11,97	0,6	13,8	25,5
7	100	400	12,38	1,24	15	27,7
8	100	500	13,85	1,39	16,4	30,3
9	100	600	14,42	1,44	17,8	32,8
10	100	700	14,58	1,58	19,4	35,8
11	150	850	15,39	2,31	21,7	40,0
12	150	1000	14,99	2,25	24	44,3
13	200	1200	14,25	2,85	26,8	49,4
14	200	1400	5,7	1,14	28	51,7
15	300	1700	4,07	1,22	29,2	53,9
16	300	2000	5,29	1,59	30,8	56,8
17	500	2500	3,58	1,79	32,6	60,1
18	500	3000	3,18	1,59	34,1	62,9
19	500	3500	4,23	2,11	36,3	67,0
20	500	4000	4,2	2,1	38,4	70,8
21	500	4500	4,2	2,1	40,5	74,7
22	500	5000	4,15	2,07	42,5	78,4
23	500	5500	4,1	2,1	44,6	82,3
24	500	6000	4	2	46,6	86,0
25	500	6500	4	2	48,6	89,7
26	500	7000	3,91	1,96	50,6	93,4
27	500	7500	3,8	1,9	52,5	96,9
28	500	8000	3,42	1,71	54,2	100,0

Tabela 23 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji < 0,25mm – krzemiany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie Si [mg/dm ³]	Masa Si w próbce [mg]	Masa Si narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	239,33	11,97	12	12,0
2	50	100	49,53	2,48	14,5	14,5
3	50	150	27,94	1,4	15,9	15,9
4	50	200	19,39	0,97	16,9	16,9
5	50	250	17,76	0,89	17,8	17,8
6	50	300	18,25	0,91	18,7	18,7
7	100	400	15,64	1,56	20,2	20,2
8	100	500	11,65	1,17	21,4	21,4
9	100	600	12,55	1,26	22,7	22,7
10	100	700	11,16	1,12	23,8	23,8
11	150	850	10,04	1,51	25,3	25,4
12	150	1000	7,33	1,1	26,4	26,5
13	200	1200	6,76	1,35	27,7	27,8
14	200	1400	11,24	2,25	30,1	30,2
15	300	1700	12,3	3,69	33,8	33,9
16	300	2000	12,79	3,84	37,6	37,7
17	500	2500	14,18	7,09	44,7	44,8
18	500	3000	13,85	6,93	51,6	51,7
19	500	3500	13,36	6,68	58,3	58,4
20	500	4000	12,46	6,23	64,6	64,7
21	500	4500	12,3	6,15	70,7	70,8
22	500	5000	9,53	4,77	75,5	75,7
23	500	5500	9	4,5	80	80,2
24	500	6000	8,56	4,28	84,3	84,5
25	500	6500	8	4	88,3	88,5
26	500	7000	7,66	3,83	92,1	92,3
27	500	7500	7,7	3,8	95,9	96,1
28	500	8000	7,82	3,91	99,8	100,0

b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – fenole. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu oraz efektywność wymywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 24 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji > 0,5mm – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	3,83	0,1913	0,191	93,2
2	50	100	0,24	0,012	0,203	99,0
3	50	150	0,03	0,0015	0,205	100,0
4	50	200	0	0	0,205	100,0

Tabela 25 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji 0,5-0,25 mm – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	4,09	0,2043	0,204	90,3
2	50	100	0,38	0,019	0,223	98,7
3	50	150	0,06	0,003	0,226	100,0
4	50	200	0	0	0,226	100,0

Tabela 26 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji < 0,25 mm – fenole)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie fenoli [mg/dm ³]	Masa fenoli w próbce [mg]	Masa fenoli narastająco [mg]	Efektywność wymywania [%]
1	50	50	3,16	0,158	0,158	25,6
2	50	100	1,42	0,071	0,229	37,2
3	50	150	1,04	0,052	0,281	45,6
4	50	200	0,74	0,037	0,318	51,6
5	50	250	0,52	0,026	0,344	55,8
6	50	300	0,36	0,018	0,362	58,8
7	100	400	0,34	0,034	0,396	64,3
8	100	500	0,26	0,026	0,422	68,5
9	100	600	0,25	0,025	0,447	72,6
10	100	700	0,19	0,019	0,466	75,6
11	150	850	0,18	0,027	0,493	80,0
12	150	1000	0,21	0,032	0,525	85,2
13	200	1200	0,17	0,027	0,559	90,7
14	200	1400	0,145	0,029	0,588	95,5
15	200	1600	0,14	0,028	0,616	100,0

- c) *Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny* - wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – siarczany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono: stężenie wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, masę wskaźnika w poszczególnych partiach eluatu, sumę wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od objętości eluatu, pH poszczególnych partii eluatu oraz efektywność wmywania (stosunek % masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu) w zależności od objętości eluatu.

Tabela 27 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20 °C, próbka frakcji > 0,1 mm – siarczany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Masa SO ₄ ²⁻ w próbce [mg]	Masa SO ₄ ²⁻ narastająco [mg]	pH	Efektywność wmywania [%]
1	100	100	256,5	25,65	25,65	11,64	5,5
2	100	200	106	10,6	36,25	11,55	7,7
3	100	300	84,2	8,42	44,67	11,39	9,5
4	200	500	73	14,6	59,27	11,29	12,6
5	200	700	74	14,8	74,07	11,06	15,8
6	300	1000	59,8	17,94	92,01	10,86	19,6
7	400	1400	59,8	23,92	115,93	10,75	24,7
8	600	2000	52,6	31,56	147,49	10,55	31,4
9	1000	3000	43,1	43,1	190,59	10,36	40,6
10	1000	4000	40,1	40,1	230,69	10,33	49,1
11	1000	5000	35,4	35,4	266,09	10,25	56,7
12	1000	6000	31,5	31,52	297,61	10,12	63,4
13	1000	8000	28,9	57,76	355,37	9,98	75,7
14	2000	10000	24,4	48,8	404,17	9,72	86,1
15	2000	12000	22,4	44,72	448,89	9,66	95,6
16	1000	13000	20,7	20,72	469,61	9,61	100,0

Tabela 28 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $< 0,1\text{ mm}$ – siarczany)

Nr próbki	Objętość próbki [cm ³ = ml]	Objętość próbki narastająco [cm ³ = ml]	Stężenie SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Masa SO ₄ ²⁻ w próbce [mg]	Masa SO ₄ ²⁻ narastająco [mg]	pH	Efektywność wymywania [%]
1	100	100	376,5	37,65	37,65	11,41	7,5
2	100	200	129	12,9	50,55	11,42	10,0
3	100	300	72	7,2	57,75	11,3	11,4
4	200	500	58,8	11,76	69,51	11,3	13,8
5	200	700	54,6	10,92	80,43	11,16	15,9
6	300	1000	53,6	16,08	96,51	11,02	19,1
7	400	1400	56,6	22,64	119,15	10,85	23,6
8	600	2000	47,6	28,56	147,71	10,61	29,2
9	1000	3000	46,7	46,7	194,41	10,49	38,5
10	1000	4000	44,2	44,2	238,61	10,44	47,2
11	1000	5000	43,1	49,1	281,71	10,39	55,8
12	1000	6000	41,1	41,1	322,81	10,36	63,9
13	1000	8000	37	74	396,81	10,24	78,5
14	2000	10000	29,4	58,8	455,61	10,18	90,2
15	1000	11000	25,2	25,2	480,81	10,1	95,2
16	1000	12000	24,4	24,4	505,21	10,08	100,0

3.5.4. Badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń, z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy, przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania.

Badaniom quasi-dynamicznym (testy wstrząsowe) poddawano każdorazowo próbki:

- odpadów formierskich na bazie szkła wodnego; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji $> 0,25\text{ mm}$ oraz próbka frakcji $< 0,25\text{ mm}$).
- odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehidowej; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – fenole. Badania prowadzono dla czterech prób o różnej wielkości ziaren matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji $> 0,5\text{ mm}$, próbka frakcji $0,5\text{--}0,25\text{ mm}$ oraz próbka frakcji $< 0,25\text{ mm}$).
- odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy - uziarnieniu (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji $> 0,1\text{ mm}$ oraz próbka frakcji $< 0,1\text{ mm}$).

o masie 10 g przy stosunku fazy stałej do wody 1:10.

Badania dynamiczne (infiltracyjny test kolumnowy) przeprowadzono na stanowiskach badawczych nr 1 i 2 (patrz pkt. 3.4.). Badania quasi-dynamiczne (testy wstrząsowe) przeprowadzono na wytrząsarce laboratoryjnej WL – 1 (łapowej), o regulowanej amplitudzie i częstotliwości drgań, dla prób o różnej wielkości ziaren matrycy przy temperaturze czynnika ekstrahującego $t = 20^{\circ}\text{C}$.

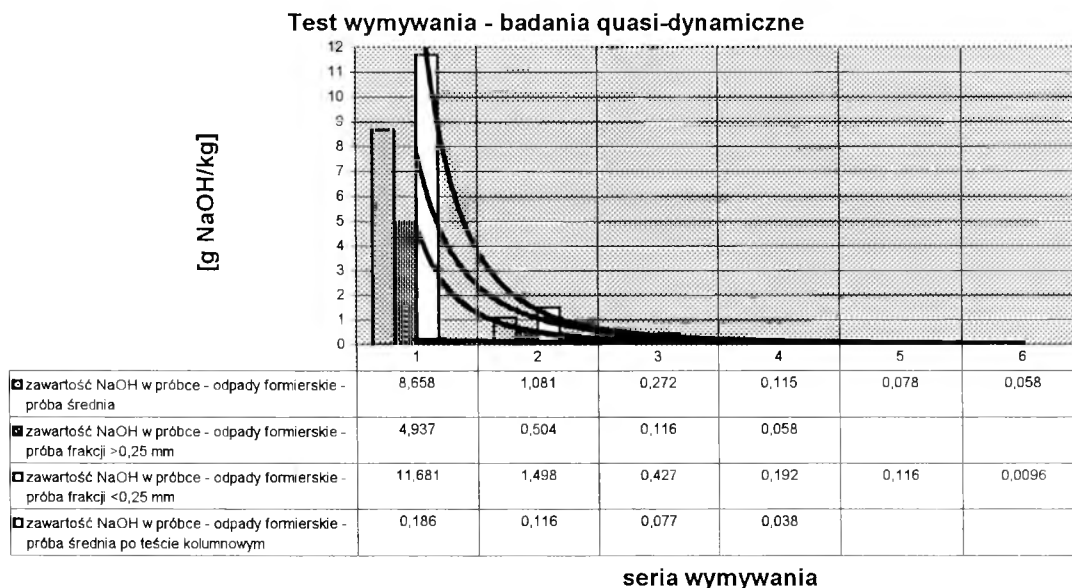
W badaniach wykorzystano metodyki określone w:

- Rozporządzeniu Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. Nr 120 poz. 1284) – pojedyncza seria wymywań; [oznaczenie na wykresach – wymywanie „R”(1)], oraz
- PN-97/Z-15009 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego – trzykrotne wymywanie (trzy serie wymywań na tej samej próbce z nowymi porcjami wody destylowanej); [oznaczenie na wykresach – wymywanie „PN”(3)].

Całkowitą zawartość substancji ekstrahowanej w próbce oznaczono poprzez rozpuszczanie w temperaturze 100°C 5g próbki w 250 ml wody destylowanej przez okres 1 godziny. Wyniki badań zestawiono w formie graficznej na kolejnych wykresach (1 – 21).

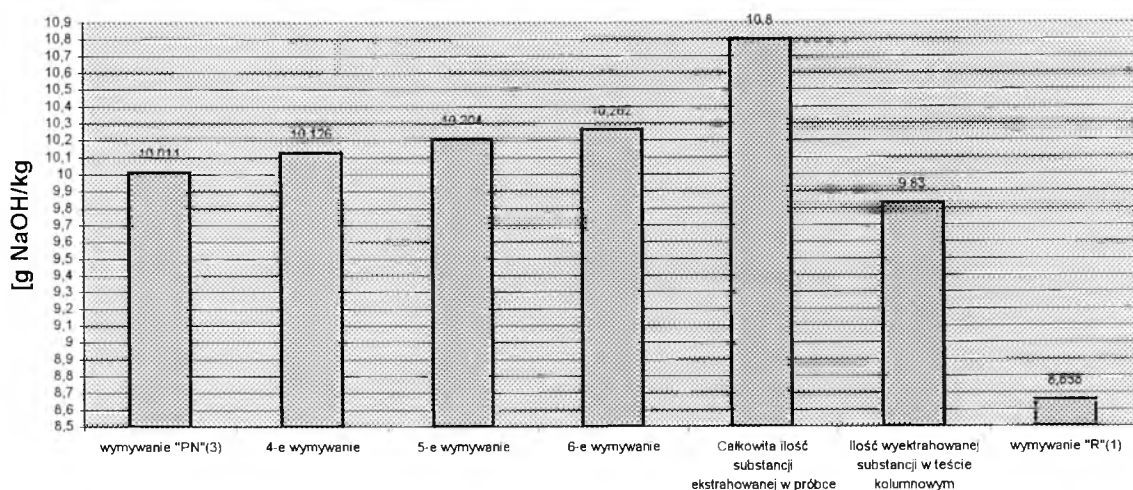
a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – NaOH oraz krzemiany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono i przedstawiono formie graficznej na poniższych wykresach:

- masę wymytego wskaźnika [g] w przeliczeniu na masę odpadu [kg] w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania),
- porównanie sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika [g] w przeliczeniu na masę odpadu [kg] w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (dla próbek odpadu o różnym uziarnieniu).



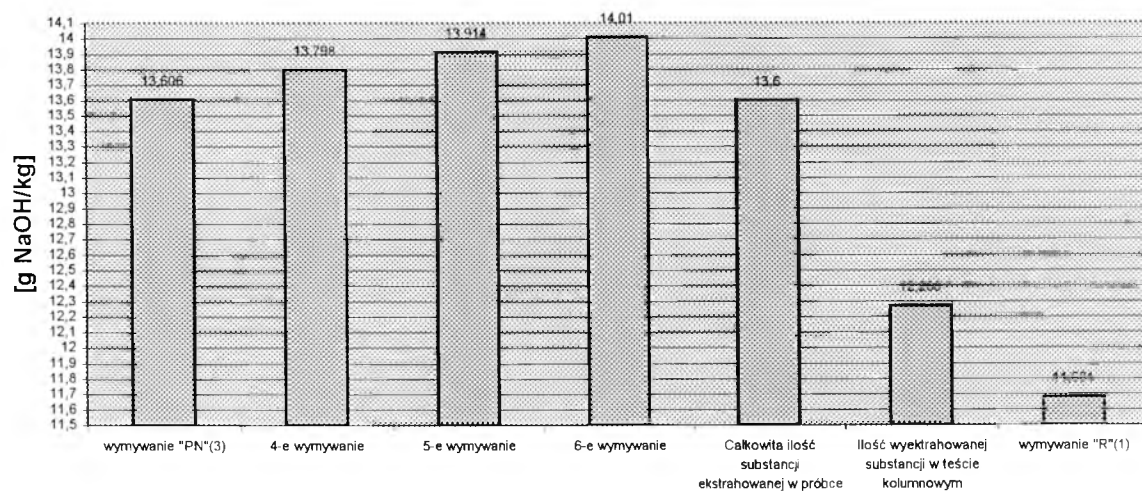
Wykres 1 Masa wymytego NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.

zawartość NaOH w próbce - odpady formierskie - próba średnia



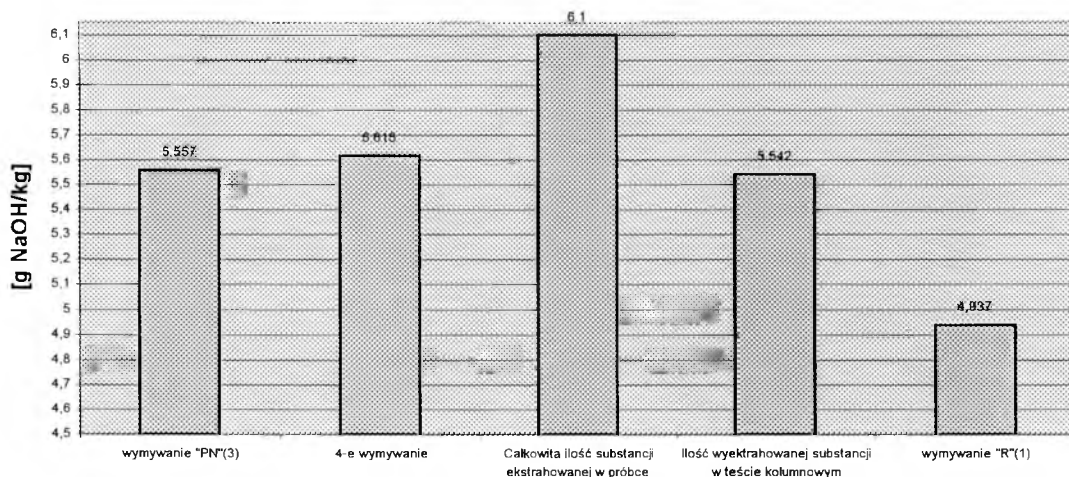
Wykres 2 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba średnia).

zawartość NaOH w próbce - odpady formierskie - próba frakcji <0,25 mm



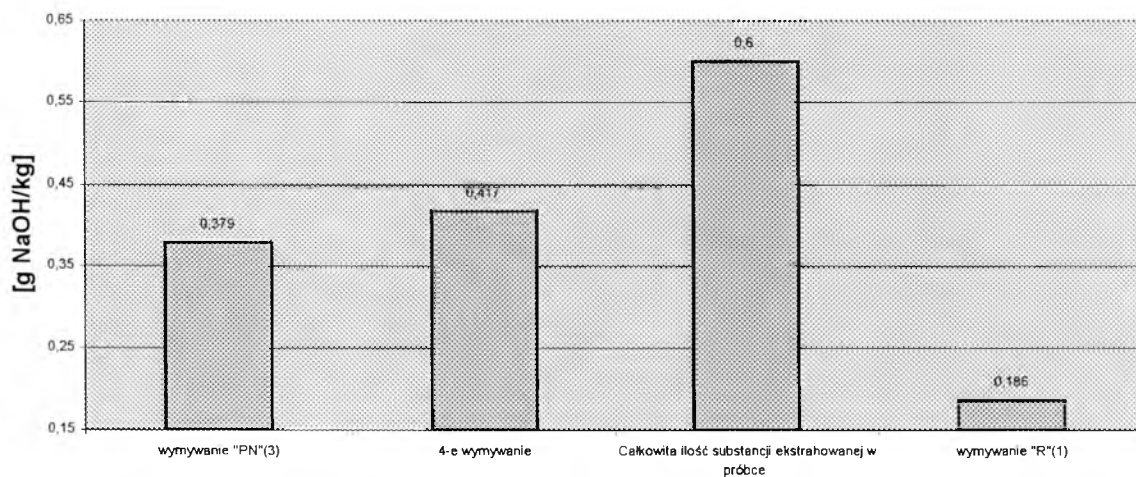
Wykres 3 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba frakcji <0,25 mm).

zawartość NaOH w próbce - odpady formierskie - próba frakcji >0,25 mm



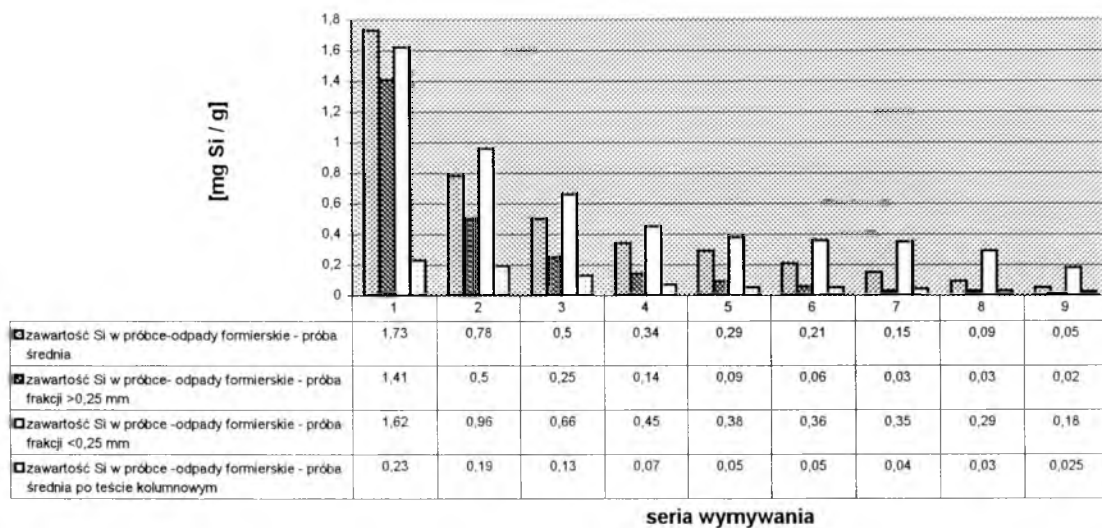
Wykres 4 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji >0,25 mm).

zawartość NaOH w próbce - odpady formierskie - próba średnia po teście kolumnowym



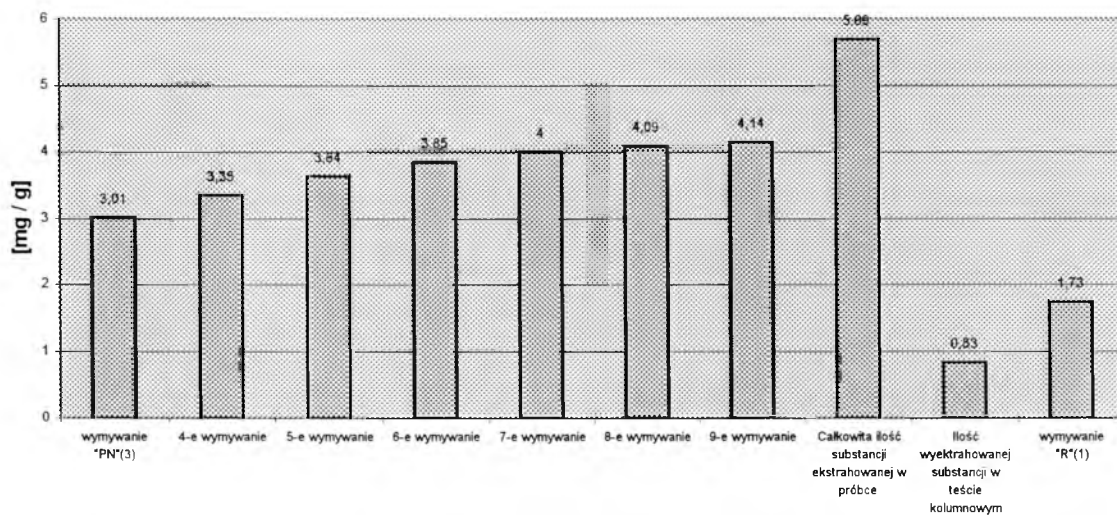
Wykres 5 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy NaOH, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka średnia po teście kolumnowym).

Test wymywania - badania quasi-dynamiczne



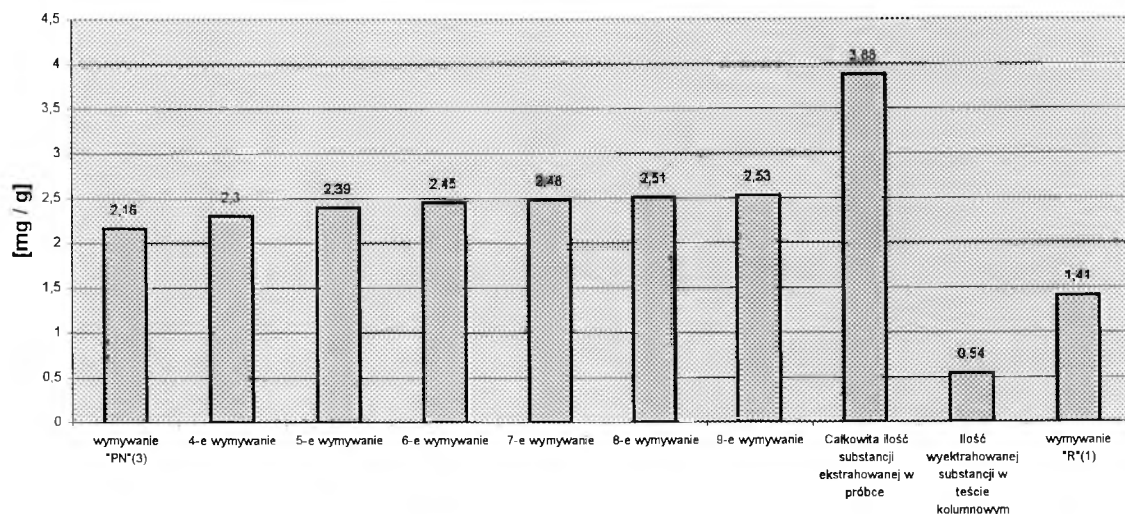
Wykres 6 Masa wymytych krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.

zawartość Si w próbce-odpady formierskie - próba średnia



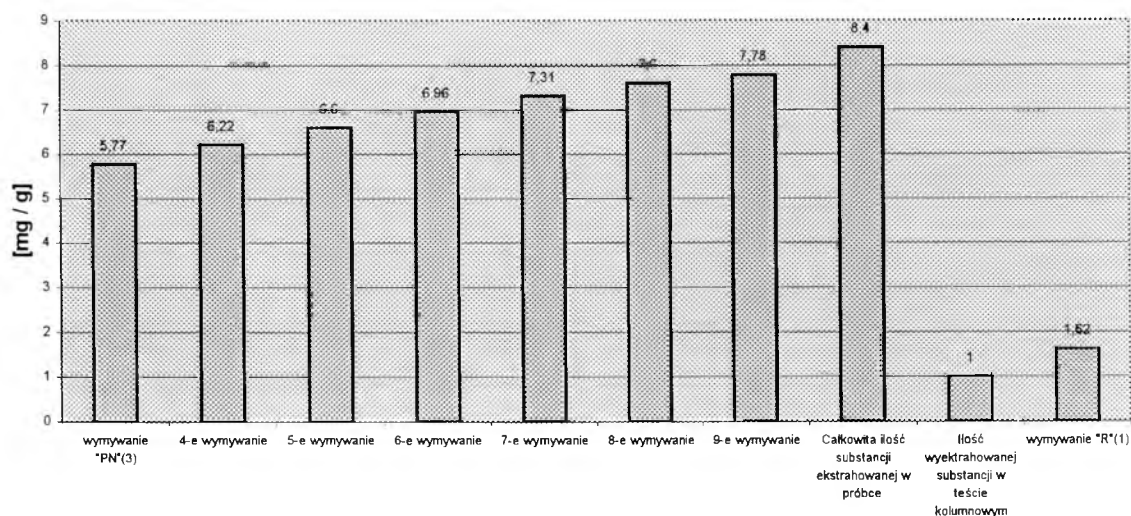
Wykres 7 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próba średnia).

zawartość Si w próbce- odpady formierskie - próba frakcji >0,25 mm



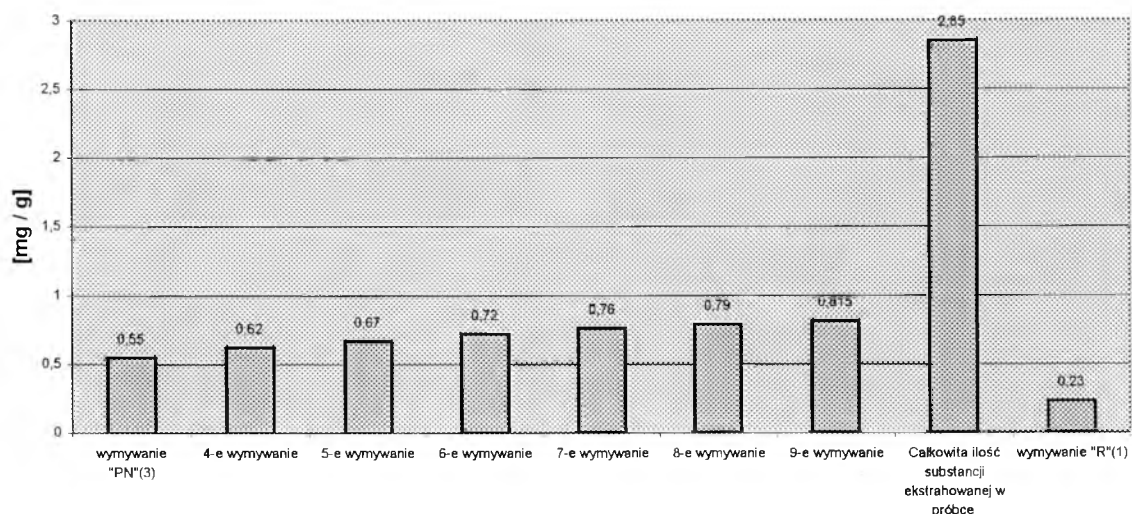
Wykres 8 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,25 mm).

zawartość Si w próbce -odpady formierskie - próba frakcji <0,25 mm



Wykres 9 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,25 mm).

zawartość Si w próbce -odpady formierskie - próba średnia po tęście kolumnowym

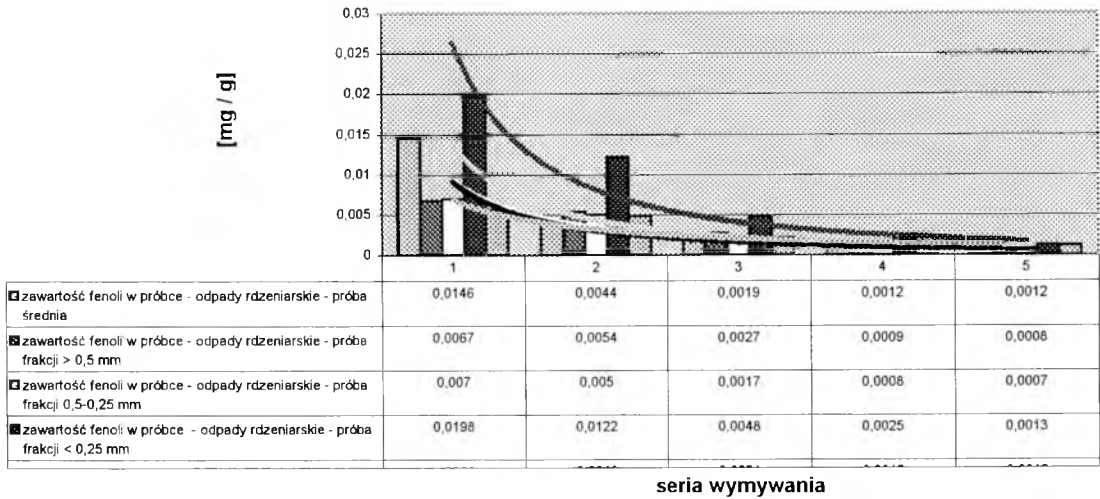


Wykres 10 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy krzemianów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba średnia po tęście kolumnowym).

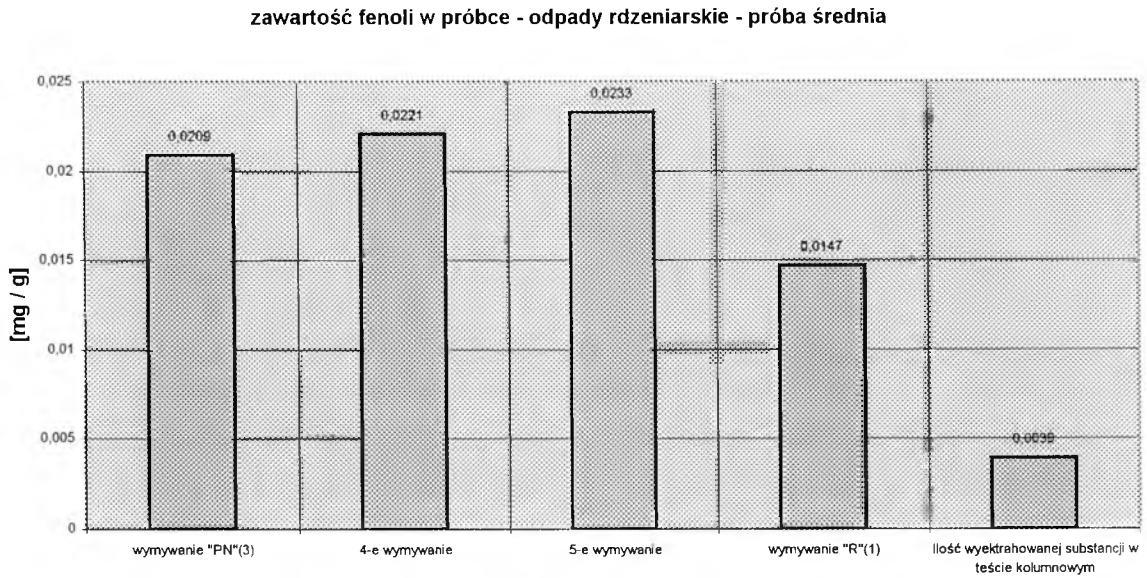
b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej*; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – fenole. Na podstawie przeprowadzonych badań określono i przedstawiono formie graficznej na poniższych wykresach:

- masę wmytego wskaźnika [mg] w przeliczeniu na masę odpadu [g] w poszczególnych partiach eluatu (seriach wmywania),
- porównanie sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika [mg] w przeliczeniu na masę odpadu [g] w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (dla próbek odpadu o różnym uziarnieniu).

Test wymywania - badania quasi-dynamiczne

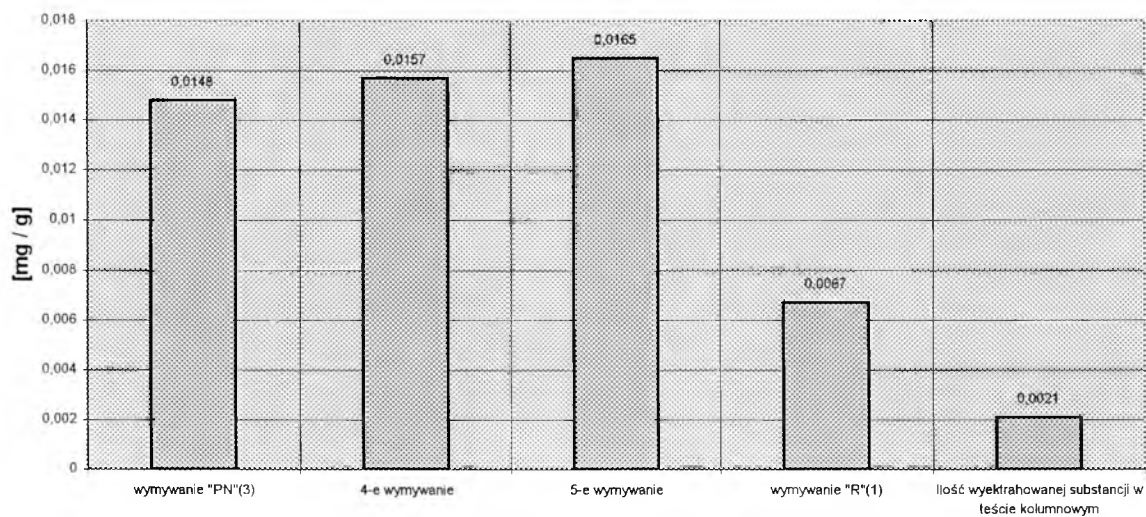


Wykres 11 Masa wymytych fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.



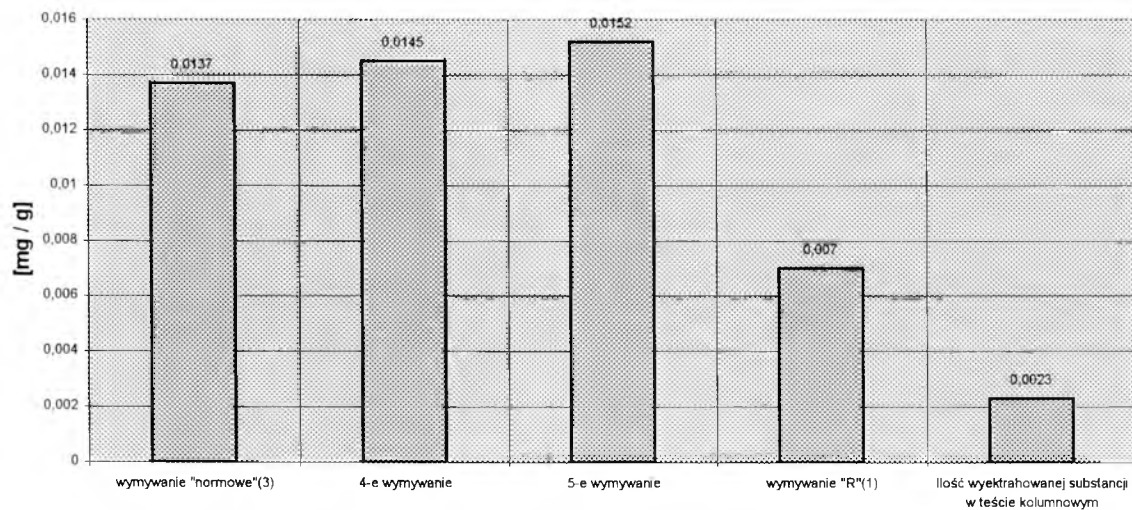
Wykres 12 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próba średnia).

zawartość fenoli w próbce - odpady rdzeniarskie - próba frakcji > 0,5 mm



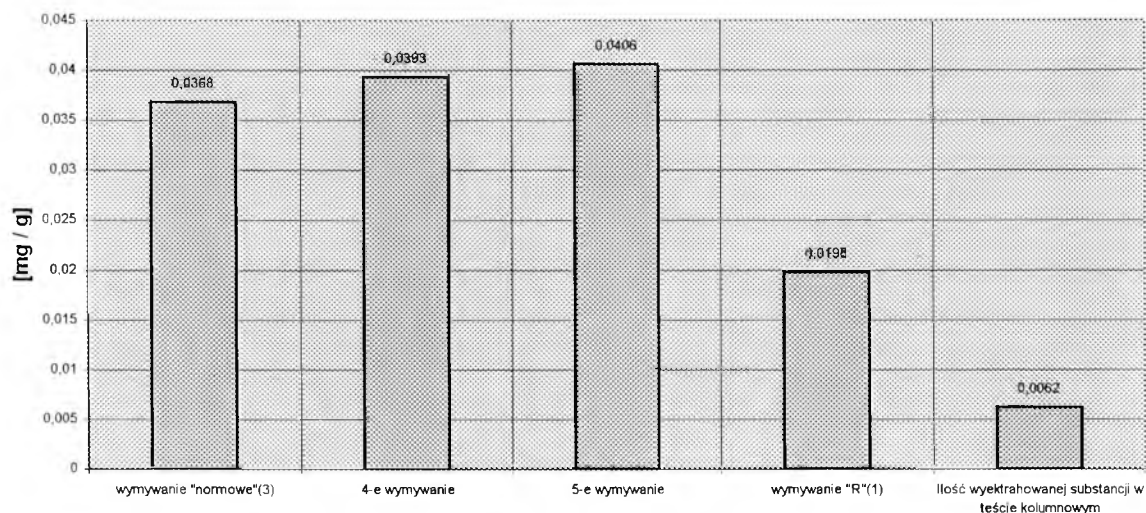
Wykres 13 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji > 0,5 mm).

zawartość fenoli w próbce - odpady rdzeniarskie - próba frakcji 0,5-0,25 mm



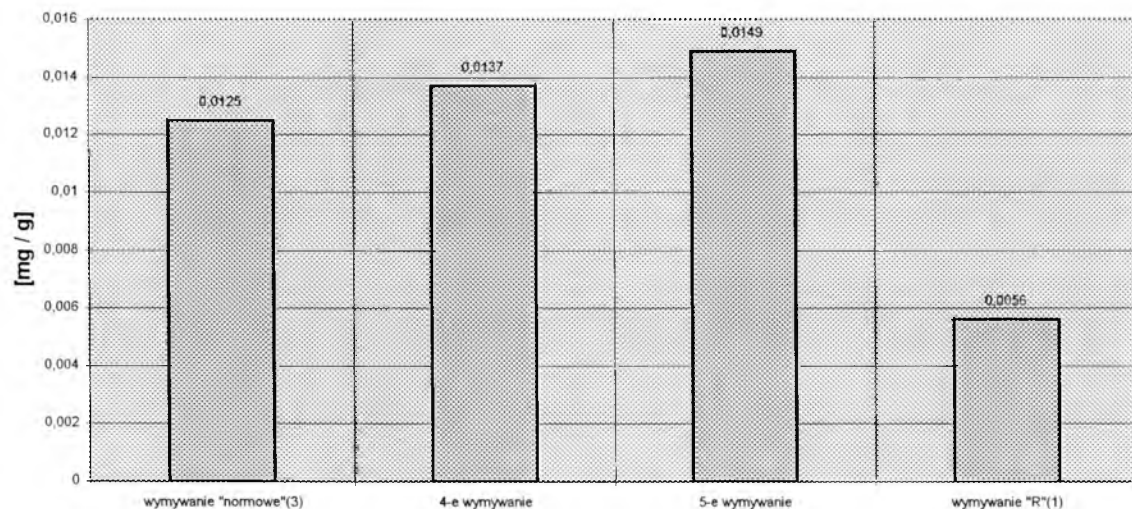
Wykres 14 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próbka frakcji 0,5 – 0,25 mm).

zawartość fenoli w próbce - odpady rdzeniarskie - próba frakcji < 0,25 mm



Wykres 15 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba frakcji < 0,25 mm).

zawartość fenoli w próbce - odpady rdzeniarskie - próba średnia po teście kolumnowym

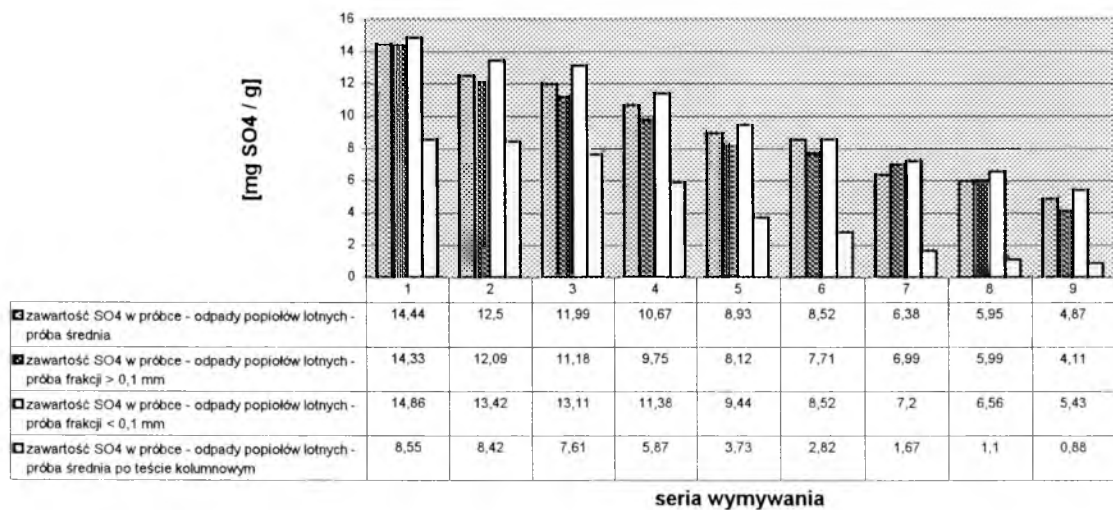


Wykres 16 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba średnia po teście kolumnowym).

c) Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny - wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Na podstawie przeprowadzonych badań określono i przedstawiono formie graficznej na poniższych wykresach:

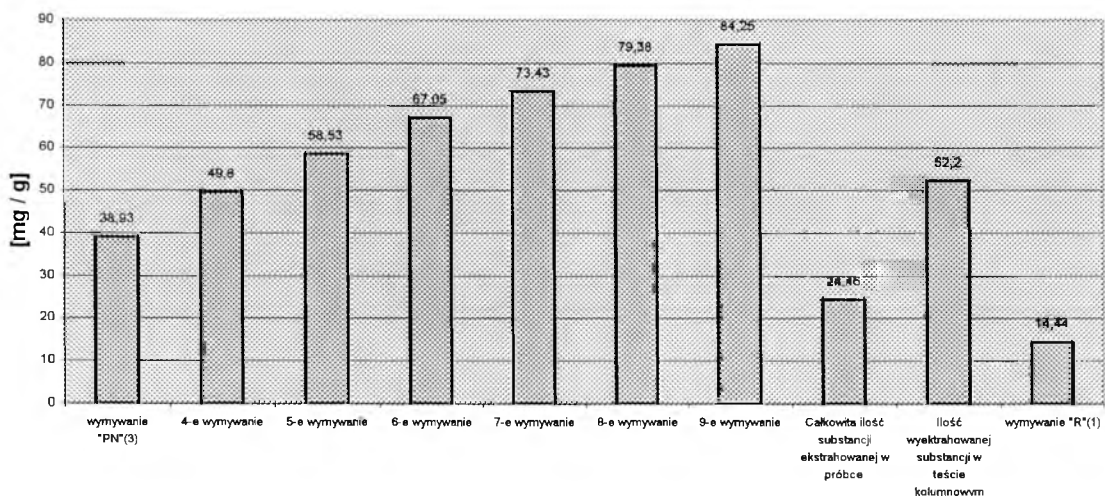
- masę wymytego wskaźnika [mg] w przeliczeniu na masę odpadu [g] w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania),
- porównanie sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika [mg] w przeliczeniu na masę odpadu [g] w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (dla próbek odpadu o różnym uziarnieniu).

Test wymywania - badania quasi-dynamiczne



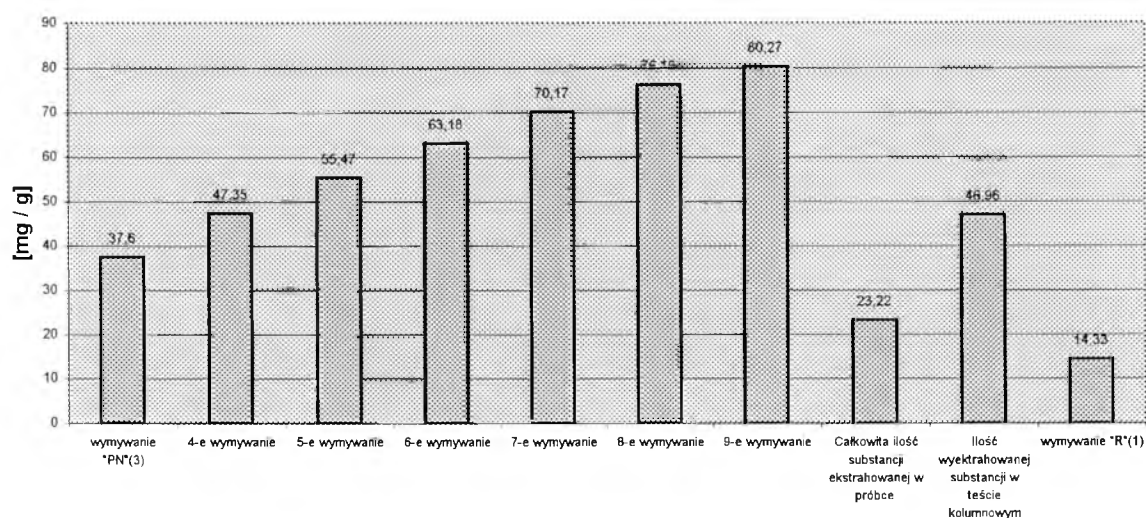
Wykres 17 Masa wymytych siarczanów, w przeliczeniu na masę odpadu, w poszczególnych partiach eluatu (seriach wymywania) – badania quasi-dynamiczne.

zawartość SO4 w próbce - odpady popiołów lotnych - próba średnia



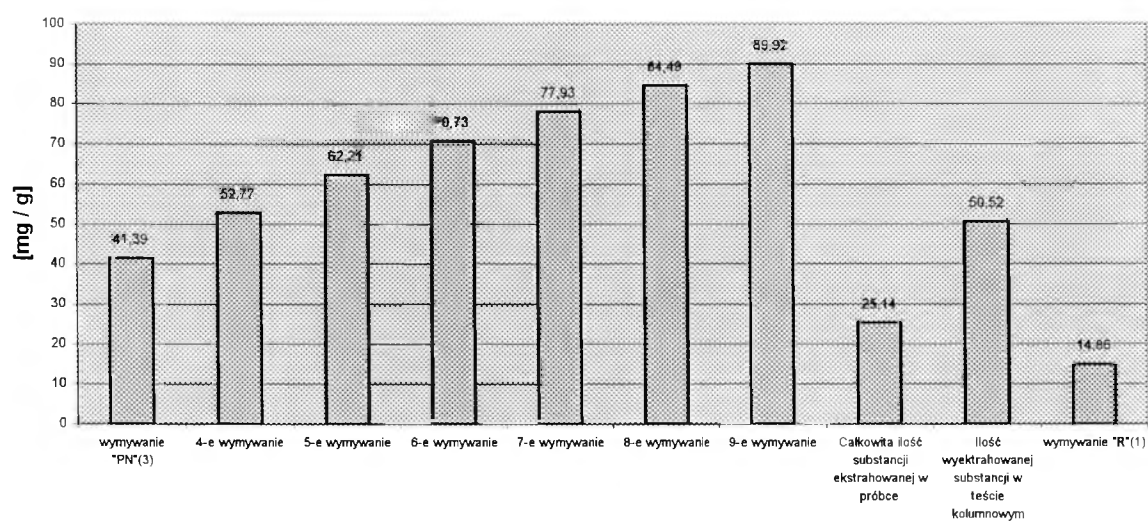
Wykres 18 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy siarczanów, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próba średnia).

zawartość SO4 w próbce - odpady popiołów lotnych - próba frakcji > 0,1 mm



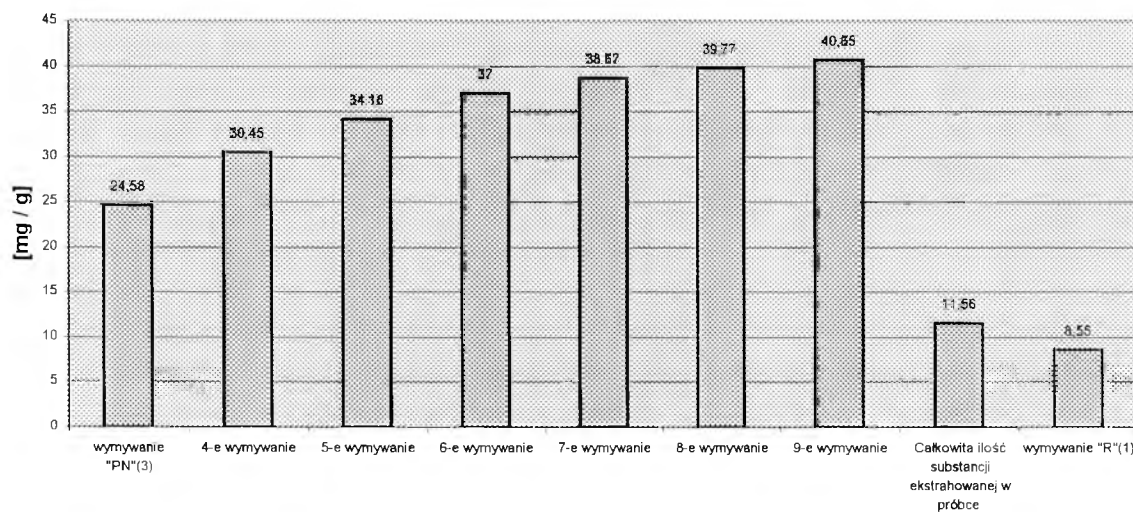
Wykres 19 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próba frakcji > 0,1 mm).

zawartość SO4 w próbce - odpady popiołów lotnych - próba frakcji < 0,1 mm



Wykres 20 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wymywań (próba frakcji < 0,1 mm).

zawartość SO₄ w próbce - odpady popiołów lotnych - próba średnia po teście kolumnowym



Wykres 21 Porównanie sumy wyekstrahowanej masy fenoli, w przeliczeniu na masę odpadu, w zależności od metodyki prowadzenia testu i krotności wmywań (próba średnia po teście kolumnowym).

3.5.5. Badania nad technologiczną możliwością wmywania zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie.

W ramach części doświadczalnej pracy prowadzono badania nad technologiczną możliwością wmywania zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie lub składowanie. Badane były odpady fosfogipsu. Na podstawie badań, w części technologicznej pracy, określono podstawy koncepcji technologicznej metody unieszkodliwiania poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń wraz z zakresem jej stosowania.

Opis odpadów.

Nazwa odpadu: *fosfogipsy*. Odpad ten sklasyfikowany jest [RMOSZNiL, 1997] pod pozycją 06 09 01 (grupa 06 – odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania związków nieorganicznych; podgrupa 06 09 – odpady z przemysłu fosforowego i nawozów fosforowych; rodzaj 06 09 01 – fosfogipsy). Przedmiotowy odpad nie jest zaliczony do odpadów niebezpiecznych.

W zależności od rodzaju surowca i przyjętych warunków produkcji, odpady fosfogipsowe różnią się między sobą wyglądem zewnętrznym, uziarnieniem, zawartością wody niewiązanej, składem chemicznym oraz składem mineralnym.

Fosfogipsy powstające w procesie produkcji kwasu fosforowego są drobnoziarnistym, wilgotnym materiałem. Zawartość wody fizycznej w krajowych fosfogipsach waha się w granicach 25-35%.

Typowy skład granulometryczny odpadu przedstawiono poniżej:

Fracja:	> 200 μm	- 8 %
	200-80 μm	- 12 %
	80-60 μm	- 30 %
	< 60 μm	- 50 %

Do najczęściej występujących domieszek w odpadach fosfogipsowych należą: kwas fosforowy i siarkowy, fosforany - głównie wapniowe i sodowe, np. ortofosforan dwuwapniowy $\text{Ca}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, ortofosforan jednosodowy $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, fluorofosforan wapniowy $\text{CaFPO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, a dalej siarczan sodowy Na_2SO_4 związki fluoru, np. CaF_2 , Na_2SiF_6 , glinu, żelaza, krzemu a także pierwiastki ziem rzadkich, substancje organiczne i pierwiastki promieniotwórcze.

Zanieczyszczenia powyższe można podzielić na dwie zasadnicze grupy związków:

- 1 - zaadsorbowane na powierzchni kryształów dwuhydratu,
- 2 - wbudowane w sieć krystaliczną gipsu.

Do związków grupy pierwszej, z reguły rozpuszczalnych w wodzie, należą między innymi: kwas fosforowy, fosforany, fluorokrzemian sodu, siarczan sodu. Zawartość ich w fosfogipsie uwarunkowana jest w dużej mierze dokładnością przemywania osadu na filtrach. Łatwość i skuteczność tego zabiegu zależy z kolei od wielkości i pokroju kryształów dwuhydratu, a zatem od właściwego doboru parametrów technologicznych produkcji kwasu fosforowego. Biorąc pod uwagę zanieczyszczenia pierwszej grupy fosfogipsy reprezentują materiał w którym przebiegają typowe procesy rozpuszczania.

Związki drugiej grupy, wbudowane czy też stanowiące wtrącenia w sieci krystalicznej dwuhydratu, nawet jeśli są łatwo rozpuszczalne, nie dają się usunąć z odpadów w procesie przemywania (ekstrakcji wodą).

Skład chemiczny fosfogipsu, w zależności od warunków technologicznych procesu oraz bazy surowcowej, wykazuje znaczne zróżnicowanie. Istotne różnice dotyczą szczególnie zawartości zanieczyszczeń, które w pewnych stężeniach mogą utrudniać zastosowanie fosfogipsów w produkcji materiałów budowlanych. Można tu wymienić wolny kwas fosforowy, fosforany fluorokrzemian sodu, fluorek wapnia, siarczan sodu, kwas fluorowodorowy. Często wielkość tych zanieczyszczeń określana jest zawartością fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 oraz fluoru F. Część tych zanieczyszczeń może być wydzielona z fosfogipsu na drodze wymywania. Ilość zanieczyszczeń zależy w znacznym stopniu od sposobu i dokładności procesu chemicznego. Wahania zawartości P_2O_5 całkowitego w krajowych fosfogipsach utrzymuje się na ogół w granicach 0,35-2,00 %, w tym P_2O_5 rozpuszczalnego, a więc możliwego do wymycia od 0,10 do 1,70 %. Zdarzają się jednak znaczne odchylenia od podawanych wartości (np. zawartość P_2O_5 na poziomie 2-5 %). Zawartość fluoru waha się w granicach 0,3-1,00 %. Fosfogipsy mają odczyn kwaśny, który nadają im niewyflukane wolne kwasy: fosforowy i siarkowy oraz różne sole, głównie fluorokrzemiany, (np. Na_2SiF_6). Wartość pH związana z dokładnością płukania osadu na

filtrach waha się w szerokich granicach, średnio od 1,5 ÷ 3,5. Roztwór otrzymany po płukaniu fosfogipsu charakteryzuje się także dużą kwasowością.

Badania laboratoryjne.

W ramach części technologiczno-eksperymentalnej prowadzone były badania nad możliwością zmniejszenia zagrożenia środowiska powodowanego przez odpady fosfogipsu, poprzez ich przemywanie (ekstrakcję zanieczyszczeń za pomocą wody). Badania przeprowadzono na próbkach odpadów fosfogipsu z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych.

Ekstrakcję zanieczyszczeń traktowano jako proces unieszkodliwiania fizyko-chemicznego i jednocześnie operację poprzedzającą proces utylizacji (gospodarczego wykorzystania) odpadu. Badania prowadzono w warunkach quasi-dynamicznych (mieszanie przy określonym stosunku masy odpadu i wody destylowanej oraz określonym czasie kontaktu) oraz dynamicznych (infiltracyjny test kolumnowy).

W trakcie badań technologicznych odpadów fosfogipsu przyjęto następujące wskaźniki:

- zawartość PO_4^{3-}
- zawartość SO_4^{2-}
- zawartość Ca^{2+}

oraz dodatkowo w trakcie badań dynamicznych:

- kwasowość i pH roztworu.

Metodyka badań

Zawartość PO_4^{3-} - oznaczono metodą Wilsona [Rudolf, et. al., 1967; BN-88/9103-06/02]. Oznaczenia fosforanów w roztworze polegało na przeprowadzeniu fosforu w trudno rozpuszczalną sól fosforo-molibdenianu-chinoliny $(C_6H_7N)_3 H_3PO_4 12MoO_3$. Wytrącony osad oddzielano od roztworu i rozpuszczano w nmiarze mianowanego wodorotlenku sodu. Po rozpuszczeniu osadu nadmiar wodorotlenku sodu, który nie wszedł w reakcję oznaczono alkacymetrycznie, miareczkując roztwór mianowanym roztworem kwasu solnego wobec wskaźnika mieszanego. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% przeliczano na zawartość PO_4^{3-} i podawano w $[g/dm^3]$.

Zawartość SO_4^{2-} - oznaczono metoda wagową w postaci $BaSO_4$ [Minczewski, Marczenko, 1976]. Zasada oznaczania polegała na strącaniu siarczanów na gorąco, w roztworze zakwaszonym kwasem solnym, za pomocą 5 % chlorku barowego w postaci trudno rozpuszczalnego krystalicznego siarczanu barowego. Po wysuszeniu osadu i wyprażeniu w piecu w temp. 300°C obliczano z ilości siarczanu barowego zawartość siarczanów. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% podawano w $[g/dm^3]$.

Zawartość Ca^{2+} - oznaczono metodą miareczkową, pośrednią, miareczkując nadmanganianem potasowym $BaSO_4$ [Minczewski, Marczenko, 1976]. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% przeliczano na zawartość wapnia i podawano w $[g/dm^3]$.

Oznaczenie odczynu pH przeprowadzono metodą instrumentalną, potencjometrycznie, [Hermanowicz et al., 1999], za pomocą miernika Mettler-Toledo Delta 320, przy użyciu elektrody zespolonej firmy Ingold Messtechnik AG (kombinowanej z wbudowanym czujnikiem temperatury) typu Ingold Inlab. Wyniki podawano w [pH]

Kwasowość roztworu oznaczano metodą miareczkowania wobec wskaźnika [Hermanowicz et al., 1999]. Do miareczkowania kwasów użyto mianowanego (0,50 n) roztworu wodorotlenku sodu, a jako wskaźnika 1 % roztworu fenolofitaleiny. Wyniki będące średnią arytmetyczną trzech równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5% przeliczano i podawano w [mval/dm³].

Całkowita zawartość badanych składników.

Przygotowanie próbek - wysuszoną w 105 °C próbkę o masie 1,0000 g rozpuszczano na gorąco w 50 cm³ roztworu HCl (1:1). Po ostudzeniu osad sączono przez sączek, a przesącz służył do oznaczeń poszczególnych składników. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 29.

Tabela 29 Całkowita zawartość składników w odpadach fosfogipsu.

Wilgotność	Części nierozpuszczalne w HCl	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺
%	mg/g s.m.	mg/g s.m.	mg/g s.m.	mg/g s.m.
14,80	2,80	16,63	630,0	268,0

Wymywanie w warunkach quasi-dynamicznych.

W celu określenia wymywania składników z odpadu w warunkach quasi-dynamicznych zastosowano test z mieszaniem badanej próbki.

Mieszanie - Próbkę o określonej masie (25 - 150 g) umieszczano w zlewce laboratoryjnej, do której następnie wlewano 100 cm³ wody świeżo przedestylowanej. Mieszanie przeprowadzono przy pomocy mieszadła elektrycznego przez określony okres czasu (0,5 - 4 h). Następnie próbkę sączono pod próżnią. Otrzymany przesącz służył do oznaczeń składników wymytych z odpadu.

W ramach badań quasi-dynamicznych określono dwa parametry:

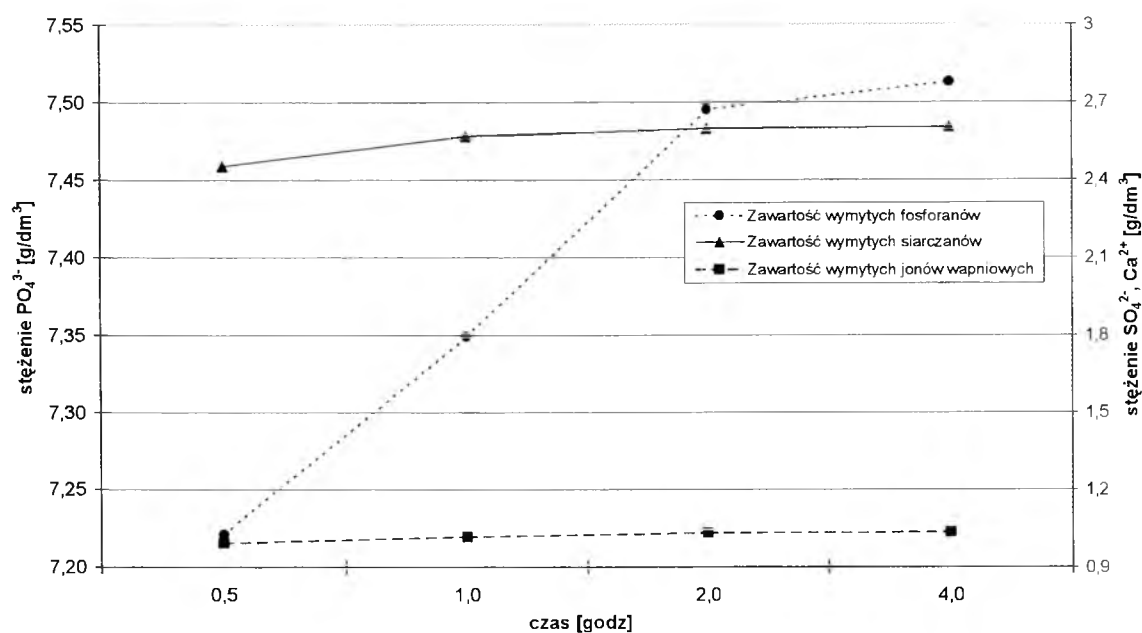
- wpływ czasu kontaktu rozpuszczalnika z odpadem na stężenie wymywanych składników przy założonym z góry stosunku masy odpadu ($m_{\text{odp}} = 150 \text{ g}$) do masy wody ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ g}$) $m_{\text{odp}} / m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 : 1$,
- wpływ stosunku masy odpadu ($m_{\text{odp}} = 25-150 \text{ g}$) do masy wody ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ g}$) $m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$ na stężenie wymywanych składników przy założonym z góry (i wynikającym z poprzednich badań) optymalnym czasie kontaktu ($t = 2 \text{ h}$).

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 30 i 31 oraz na wykresach 22 i 23.

Tabela 30 Wpływ czasu na stężenie składników wymywanych z odpadów fosfogipsu przy $m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 : 1$.

Czas	Zawartość wymytego PO_4^{3-}	Zawartość wymytego SO_4^{2-}	Zawartość wymytego Ca^{2+}
[h]	[g/dm ³]	[g/dm ³]	[g/dm ³]
0,5	7,221	2,453	0,992
1,0	7,349	2,568	1,017
2,0	7,495	2,597	1,032
4,0	7,513	2,604	1,034

Rozpuszczalność PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} w czasie (100g osadu fosfogipsu w 100 ml H_2O) warunki quasi-dynamiczne

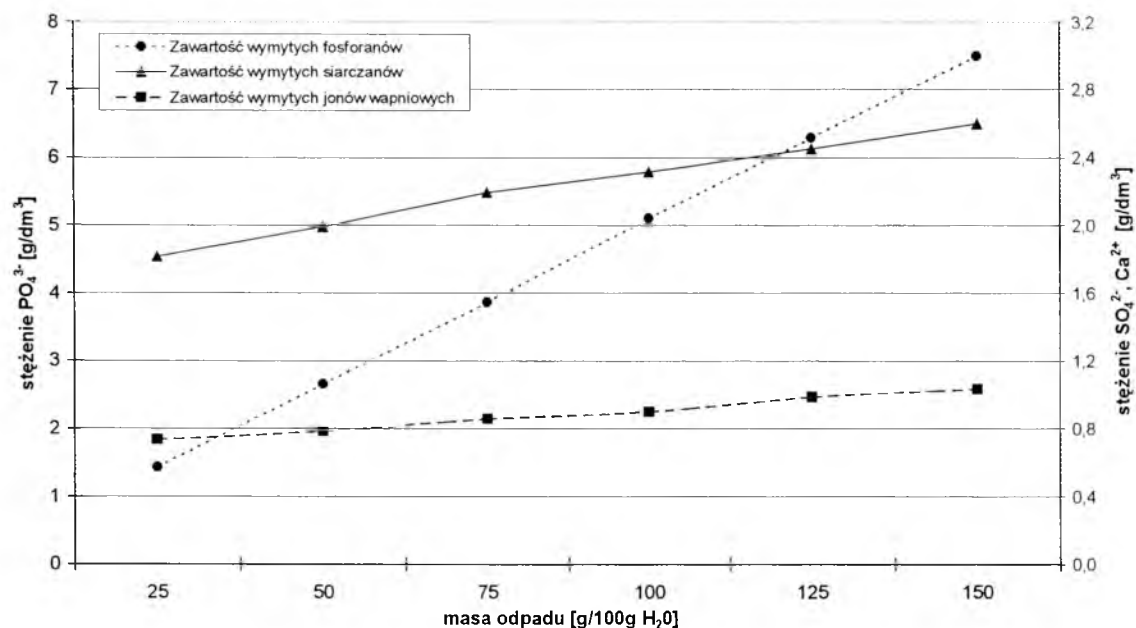


Wykres 22 Wpływ czasu na stężenie składników wymywanych z odpadów fosfogipsu przy $m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 : 1$.

Tabela 31 Wpływ stosunku masy odpadów fosfogipsu do masy wody ($m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$) na stężenie wmywanych składników (czas kontaktu $t = 2$ h).

Ilość osadu [g]	Ilość rozpuszczalnika [g]	Zawartość wmytego PO_4^{3-} [g/dm ³]		Zawartość wmytego SO_4^{2-} [mg/dm ³]		Zawartość wmytego Ca^{2+} [g/dm ³]	
			średnia		średnia		średnia
150	100	7,495	7,495	2,603	2,597	1,034	1,032
		7,495		2,591		1,030	
125	100	6,288	6,288	2,450	2,450	0,987	0,985
		6,288		2,450		0,982	
100	100	5,082	5,100	2,292	2,315	0,888	0,898
		5,118		2,337		0,908	
75	100	3,866	3,857	2,210	2,195	0,862	0,857
		3,848		2,180		0,852	
50	100	2,642	2,651	1,977	1,992	0,777	0,782
		2,660		2,006		0,787	
25	100	1,426	1,426	1,802	1,8134	0,726	0,734
		1,426		1,823		0,741	

Rozpuszczalność PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} w zależności od masy osadu fosfogipsu w warunkach quasi-dynamicznych



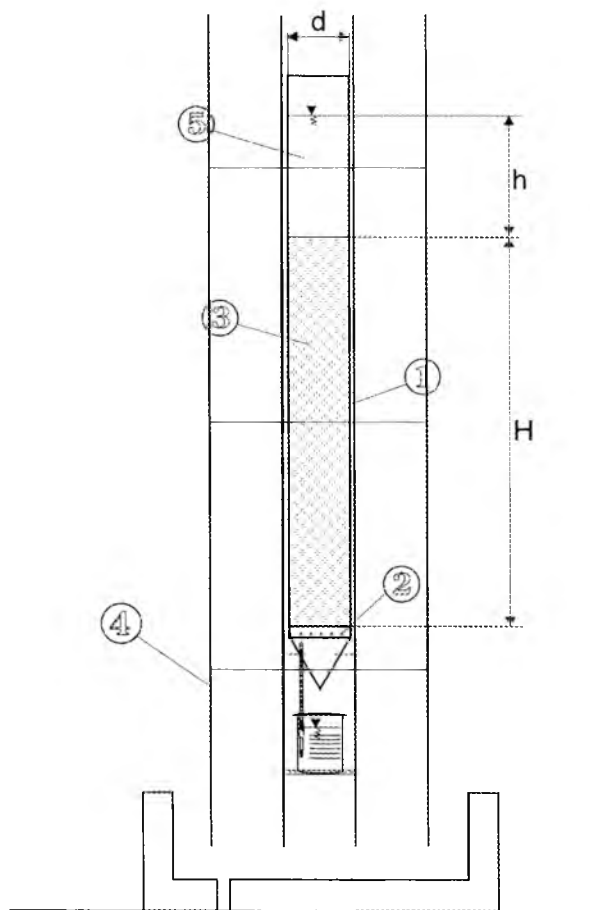
Wykres 23 Wpływ stosunku masy odpadów fosfogipsu do masy wody ($m_{\text{odp}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$) na stężenie wmywanych składników (czas kontaktu $t = 2$ h).

Wymywanie w warunkach dynamicznych.

Przebieg wymywania składników z odpadu w warunkach dynamicznych badano wykorzystując infiltracyjny test kolumnowy.

Stanowisko pomiarowe zestawione do przeprowadzenia badań dynamicznych składało się z dwóch kolumn o średnicy \varnothing 110 mm, które wypełnione zostały fosfogipsem o wysokości $H = 1$ m (w każdej kolumnie umieszczono po 14,25 kg fosfogipsów). Obie kolumny miały perforowane dna, na które dodatkowo położono sączi w celu zapobieżenia wypłukiwania odpadu. Kolumny z fosfogipsem umieszczone zostały w pozycji pionowej na odpowiednich statywach (kratownica laboratoryjna zamontowana na skanalizowanej tacy). Woda destylowana wymywająca składniki spływała grawitacyjnie i zbierana była porcjami po $0,5 \text{ dm}^3$. Z tych porcji roztworu odmierzano po 100 cm^3 do wykonania oznaczeń, pozostały przesącz (eluat) z pierwszej kolumny kierowano do przemywania fosfogipsu w drugiej kolumnie. W czasie przemywania fosfogipsu zwierciadło wody nad warstwą odpadów było uzupełniane i utrzymywane na stałym poziomie ($h = 30 \text{ cm}$). Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 11.

Wyniki badań przedstawiono w tabelach 32 - 35 oraz na wykresach 24 - 28.



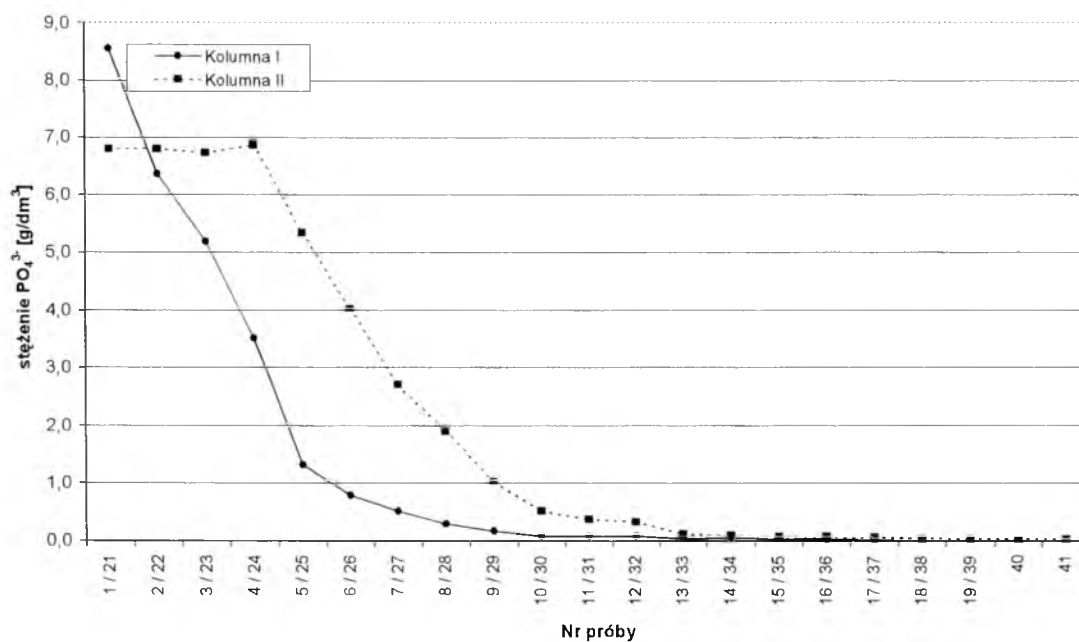
Legenda:

1 - Kolumna filtracyjna; 2 - Sącze; 3 - Badany odpad fosfogipsu; 4 - Kratownica laboratoryjna zamontowana na skanalizowanej tacy; 5 - Woda destylowana.

Rysunek 11 Stanowisko do technologicznych badań dynamicznych.

Tabela 32 Stężenie fosforanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

Kolumna I		Kolumna II	
Nr próby	Ilość PO_4^{3-} [g/dm ³]	Nr próby	Ilość PO_4^{3-} [g/dm ³]
1.	8,5546	21.	6,7998
2.	6,3611	22.	6,7998
3.	5,1913	23.	6,7267
4.	3,5096	24.	6,8729
5.	1,3161	25.	5,3375
6.	0,7860	26.	4,0214
7.	0,5118	27.	2,7053
8.	0,2925	28.	1,9010
9.	0,1682	29.	1,0236
10.	0,0804	30.	0,5118
11.	0,0804	31.	0,3656
12.	0,0804	32.	0,3290
13.	0,0366	33.	0,1097
14.	0,0439	34.	0,0950
15.	0,0402	35.	0,0731
16.	0,0292	36.	0,0658
17.	0,0146	37.	0,0585
18.	0,0018	38.	0,0439
19.	0,0018	39.	0,0402
		40.	0,0292
		41.	0,0292



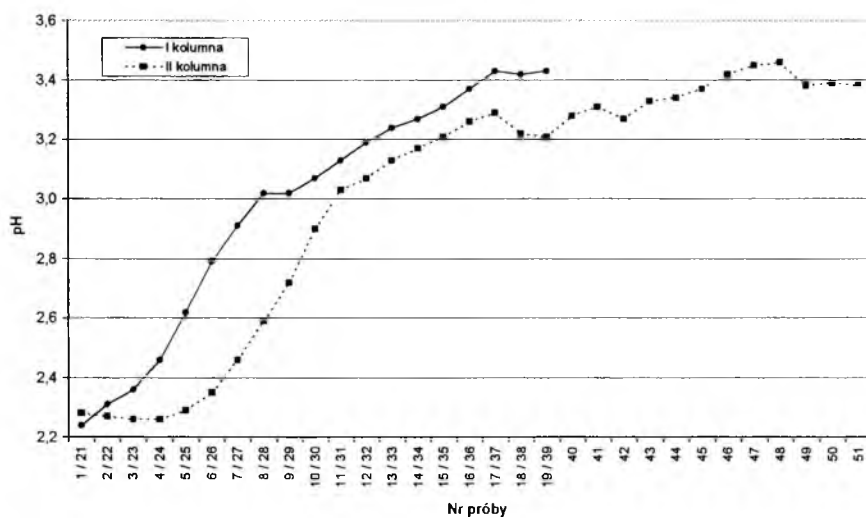
Wykres 24 Stężenie fosforanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

Tabela 33 Kwasowość i pH poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.

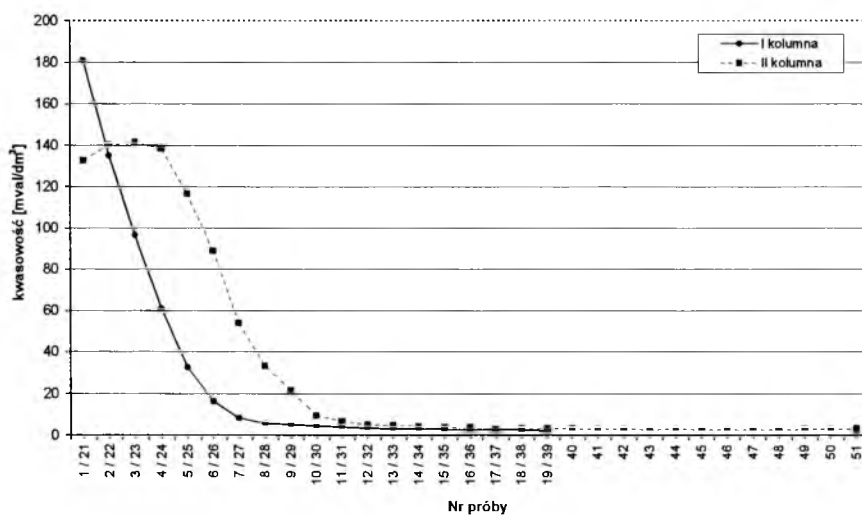
Nr próby	pH	Kwasowość [mval/dm ³]	Nr próby	pH	Kwasowość [mval/dm ³]
1.	2,24	181,00	21.	2,28	132,50
2.	2,31	134,75	22.	2,27	140,25
3.	2,36	96,50	23.	2,26	141,25
4.	2,46	61,00	24.	2,26	138,25
5.	2,62	32,50	25.	2,29	116,50
6.	2,79	16,25	26.	2,35	89,00
7.	2,91	8,25	27.	2,46	54,00
8.	3,02	5,75	28.	2,59	33,25
9.	3,02	5,25	29.	2,72	21,25
10.	3,07	4,50	30.	2,90	9,50
11.	3,13	4,00	31.	3,03	6,75
12.	3,19	3,50	32.	3,07	5,25
13.	3,24	3,25	33.	3,13	4,75
14.	3,27	3,25	34.	3,17	4,25
15.	3,31	3,00	35.	3,21	4,00
16.	3,37	2,75	36.	3,26	4,00
17.	3,43	2,75	37.	3,29	3,00
18.	3,42	2,75	38.	3,22	3,25
19.	3,43	2,25	39.	3,21	3,25
			40.	3,28	3,25
			41.	3,31	3,00
			42.	3,27	3,00
			43.	3,33	2,75
			44.	3,34	3,00
			45.	3,37	2,75
			46.	3,42	2,75
			47.	3,45	2,75
			48.	3,46	2,50
			49.	3,38	3,00
			50.	3,39	3,00
			51.	3,38	3,25

Tabela 34 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

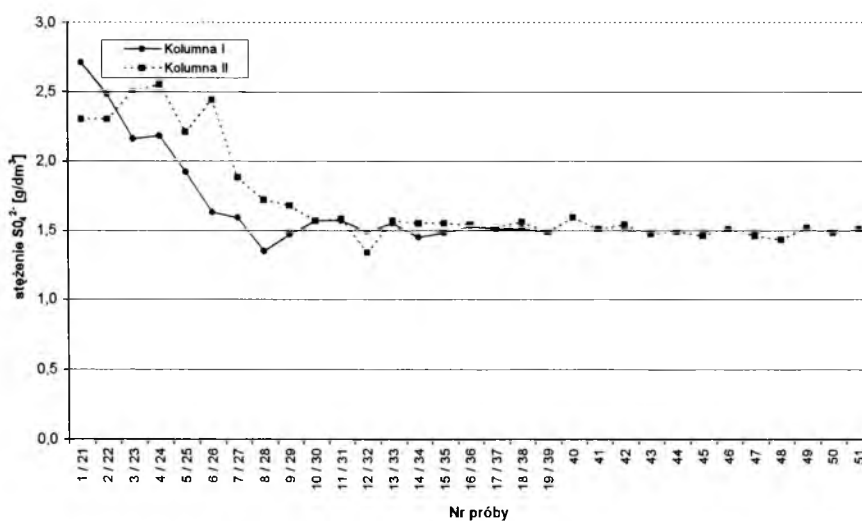
Kolumna I		Kolumna II	
Nr próby	Ilość SO_4^{2-} [g/dm ³]	Nr próby	Ilość SO_4^{2-} [g/dm ³]
1.	2,71	21.	2,30
2.	2,48	22.	2,30
3.	2,16	23.	2,50
4.	2,18	24.	2,55
5.	1,92	25.	2,21
6.	1,63	26.	2,44
7.	1,59	27.	1,88
8.	1,35	28.	1,72
9.	1,47	29.	1,68
10.	1,57	30.	1,57
11.	1,57	31.	1,58
12.	1,49	32.	1,34
13.	1,55	33.	1,57
14.	1,45	34.	1,55
15.	1,48	35.	1,55
16.	1,53	36.	1,54
17.	1,51	37.	1,52
18.	1,51	38.	1,56
19.	1,49	39.	1,49
		40.	1,59
		41.	1,51
		42.	1,54
		43.	1,47
		44.	1,49
		45.	1,46
		46.	1,51
		47.	1,46
		48.	1,43
		49.	1,52
		50.	1,48
		51.	1,51



Wykres 25 pH poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.



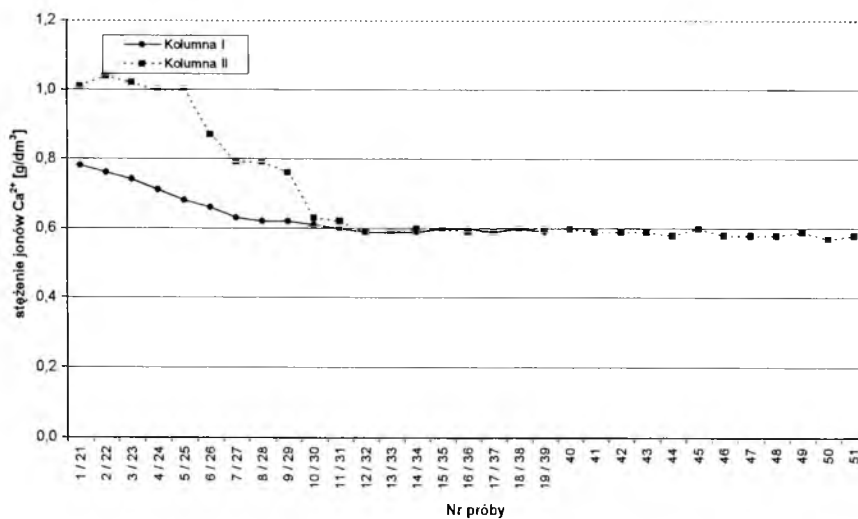
Wykres 26 Kwasowość poszczególnych partii eluatu – badania dynamiczne.



Wykres 27 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

Tabela 35 Stężenie wapnia w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

Kolumna I		Kolumna II	
Nr próby	Ilość Ca ²⁺ [g/dm ³]	Nr próby	Ilość Ca ²⁺ [g/dm ³]
1.	0,78	21.	1,01
2.	0,76	22.	1,04
3.	0,74	23.	1,02
4.	0,71	24.	1,00
5.	0,68	25.	1,00
6.	0,66	26.	0,87
7.	0,63	27.	0,79
8.	0,62	28.	0,79
9.	0,62	29.	0,76
10.	0,61	30.	0,63
11.	0,60	31.	0,62
12.	0,59	32.	0,59
13.	0,59	33.	0,59
14.	0,59	34.	0,60
15.	0,60	35.	0,60
16.	0,60	36.	0,59
17.	0,59	37.	0,59
18.	0,60	38.	0,60
19.	0,59	39.	0,60
		40.	0,60
		41.	0,59
		42.	0,59
		43.	0,59
		44.	0,58
		45.	0,60
		46.	0,58
		47.	0,58
		48.	0,58
		49.	0,59
		50.	0,57
		51.	0,58



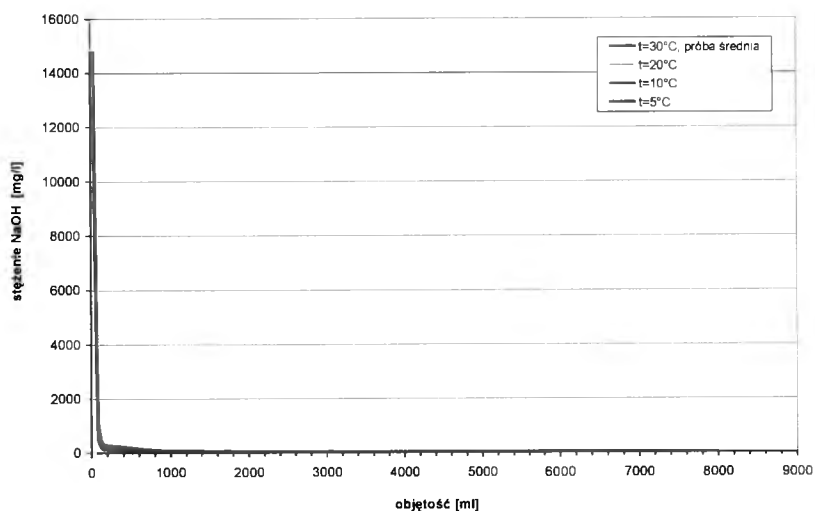
Wykres 28 Stężenie wapnia w poszczególnych partiach eluatu – badania dynamiczne.

3.6. Omówienie i dyskusja wyników badań

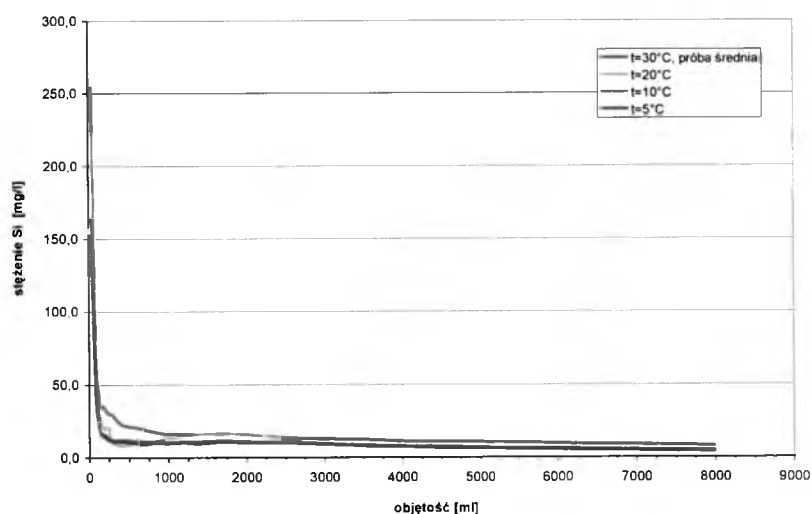
W niniejszym rozdziale przedstawiono podsumowanie części doświadczalnej oraz dyskusję wyników badań. Zweryfikowano przyjęte założenia teoretyczne m. in. możliwość zastosowania funkcji charakterystycznych oraz funkcji inwariantnej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z wybranych grup odpadów stałych.

3.6.1. Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

Zbiorcze zestawienie wyników badań nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20, 30, 10, 5$ °C, próba średnia; wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń: NaOH i krzemiany) przedstawiono na wykresach 29 - 37.

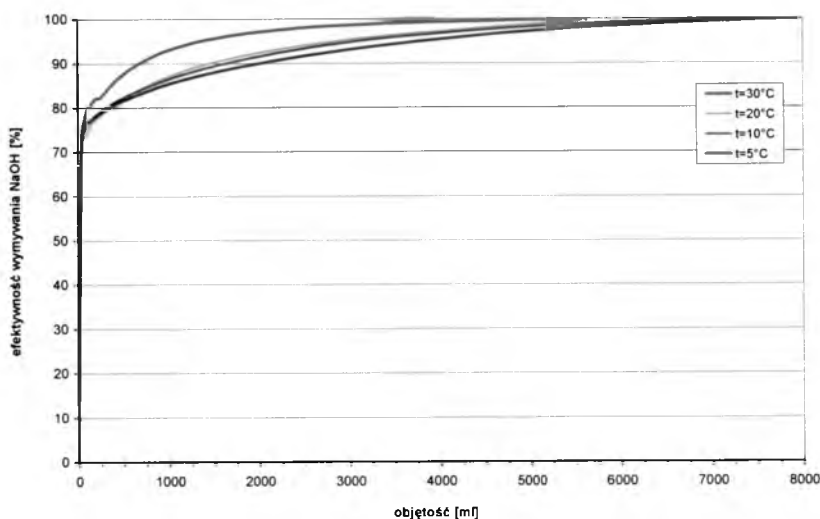


Wykres 29 Stężenie NaOH w poszczególnych partiach eluatu.

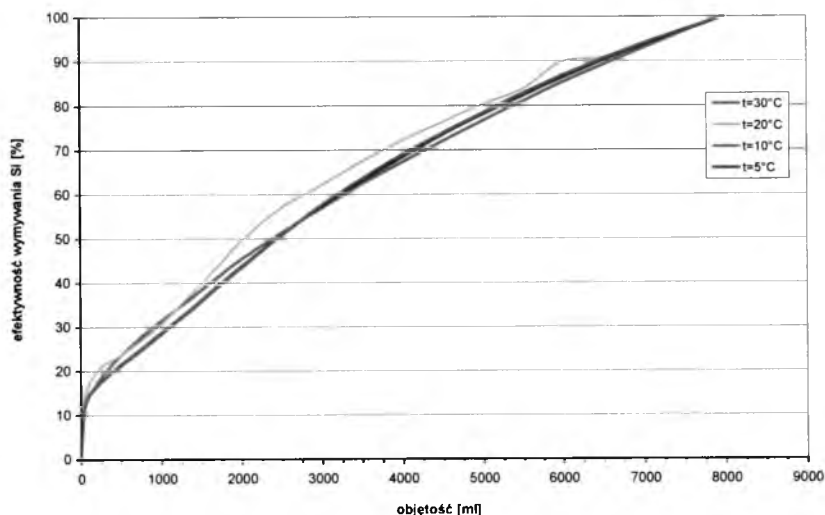


Wykres 30 Stężenie krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.

Stężenie wskaźników (NaOH i krzemianów) [mg/dm^3] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. W przypadku wskaźnika - NaOH druga partia eluatu (kolejne 50 cm^3) wykazuje jeszcze podwyższone i zróżnicowane temperaturowo stężenie (najwyższe wartości przy $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). Podobna zależność występuje w przypadku wskaźnika – krzemiany choć zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana stężenia w zależności od ilości eluatu.



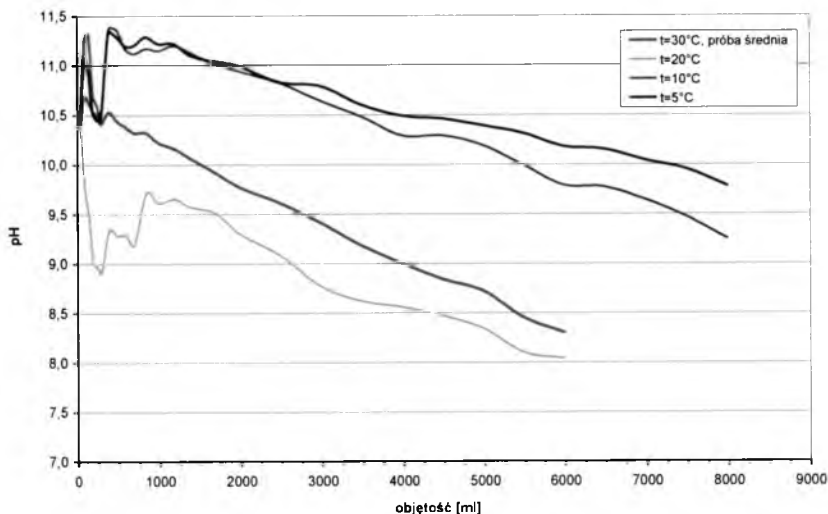
Wykres 31 Efektywność wymywania NaOH.



Wykres 32 Efektywność wymywania krzemianów.

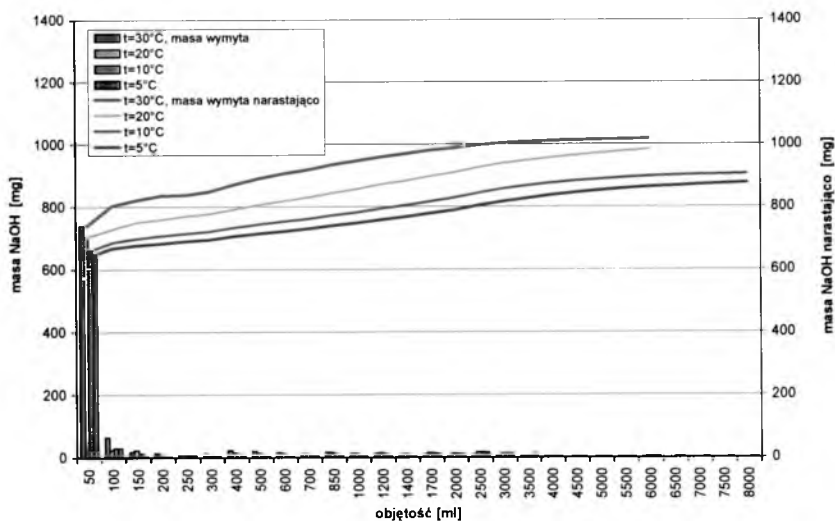
Efektywność wymywania wskaźników [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) wykazuje widoczne różnicowania szczególnie w zależności od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mniej znaczące są różnice w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego choć w przypadku wskaźnika NaOH efektywność jest wyraźnie największa przy $t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$). W przypadku wskaźnika - NaOH efektywność osiąga 90 % przy następujących ilościach eluatu: 2500 cm^3 ($t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), 700 cm^3 ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), 1700 cm^3 ($10 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz 2000 cm^3 ($5 \text{ }^\circ\text{C}$). W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza dynamika zmian efektywności

wymywania w zależności od ilości eluatu (efektywność osiąga 90 % przy 6500 cm³ eluatu dla wszystkich badanych temperatur), zmiany mają charakter quasi-liniowy.

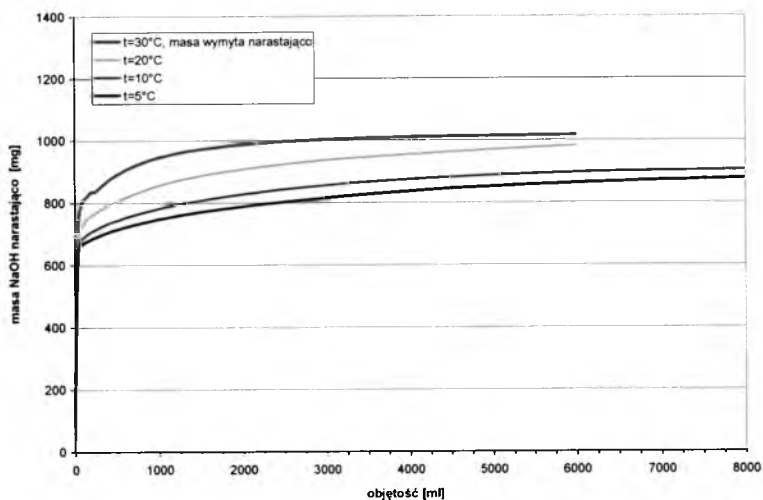


Wykres 33 pH poszczególnych partii eluatu.

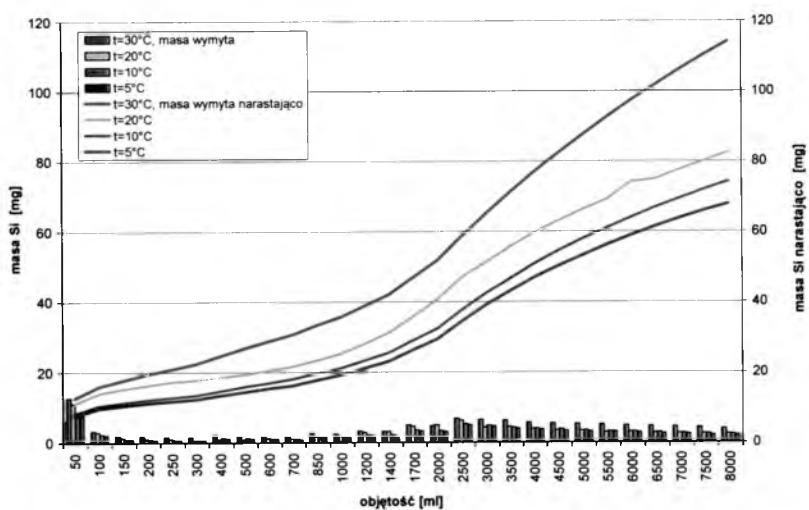
pH eluatu przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (50, 100 cm³), poczym stopniowo maleje do szóstej partii eluatu (300 cm³) by wzrosnąć w siódmej (zmiana objętości partii eluatu z 50 cm³ na 100 cm³) i stopniowo maleć w miarę wzrastania ilości eluatu (obserwowane są okresowe wzrosty pH przy zmianie objętości poszczególnych partii eluatu). Widoczne są różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Dynamika zmian jest podobna (po ustabilizowaniu quasi-liniowy spadek pH) są one jednakże różnicowane ilościowo (w przypadku $t=20$ i 30°C pH zmienia się w zakresie 9,7 – 8,0 i 10,4 – 8,3 natomiast w przypadku $t=10$ i 5°C pH zmienia się w zakresie 11,4 – 9,3 i 11,3 – 9,8). Pod koniec badań, w przypadku $t=10$ i 5°C , wartość pH nieznacznie przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 – 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].



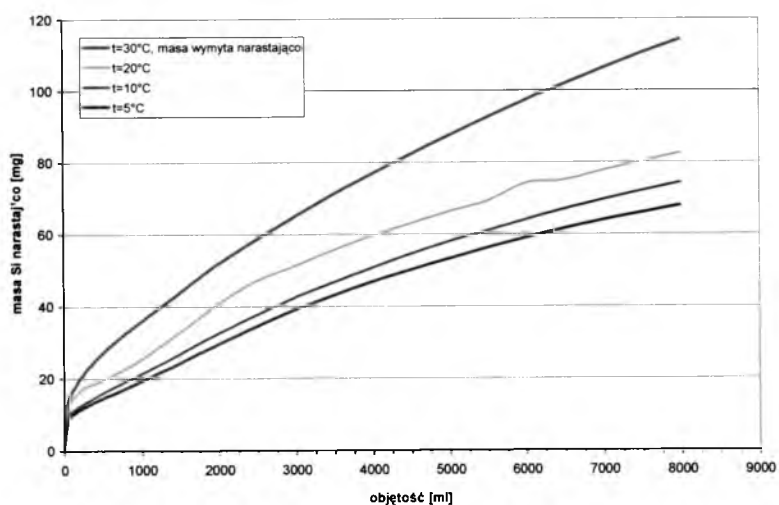
Wykres 34 Masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.



Wykres 35 Sumaryczna masa wykstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu¹⁰.



Wykres 36 Masa wykstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wykstrahowanego wskaźnika.



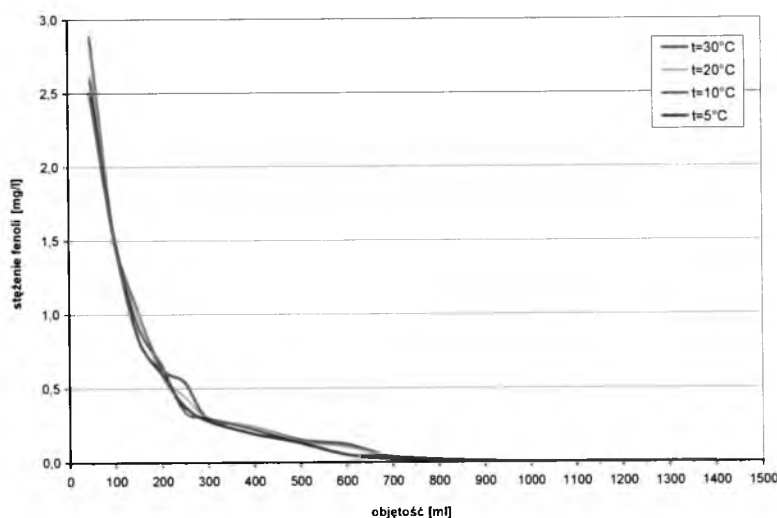
Wykres 37 Sumaryczna masa wykstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.

¹⁰ Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu, zależność sumy wykstrahowanej masy wskaźników została przedstawiona ponownie na kolejnych wykresach (uwzględniających zachowanie skali).

Masa wyekstrahowanych wskaźników [mg] przyjmuje zdecydowanie najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń; w przypadku wskaźnika - NaOH osiąga ona następujące wartości: 703,3 mg (t=20 °C), 739,0 mg (30 °C), 655,9 mg (10 °C) oraz 637,9 mg (5 °C). W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość ekstrahowanej masy (wynikająca z mniejszej zawartości wskaźnika w odpadzie ale również z innej kinetyki procesu wymywania) w pierwszej partii eluatu: 11,1 mg (t=20 °C), 12,7 mg (30 °C), 8,2 mg (10 °C) oraz 7,6 mg (5 °C). Druga partia eluatu (kolejne 50 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone i zróżnicowane temperaturowo stężenie (najwyższe wartości przy t= 30 °C); zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana ekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od ilości eluatu.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźników (masa wskaźników narastająco). W przypadku wskaźnika - NaOH po osiągnięciu dużej wartości początkowej rośnie ona asymptotycznie osiągając następujące wartości: 983,0 mg (t=20 °C), 1017,3 mg (30 °C), 904,1 mg (10 °C) oraz 876,2 mg (5 °C). Różnica sumarycznie wyekstrahowanej masy wskaźnika w stosunku do masy wyekstrahowanej pierwszą partią eluatu wynosi odpowiednio 39,8 – 37,4 %. W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość sumarycznie wyekstrahowanej masy jednakże zmiany w miarę zwiększania ilości eluatu mają bardziej dynamiczny (quasi-liniowy) charakter. Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika osiąga następujące wartości: 82,5 mg (t=20 °C), 114,2 mg (30 °C), 74,2 mg (10 °C) oraz 67,9 mg (5 °C). Różnica sumarycznie wyekstrahowanej masy wskaźnika w stosunku do masy wyekstrahowanej pierwszą partią eluatu wynosi odpowiednio 743,2 – 904,9 %.

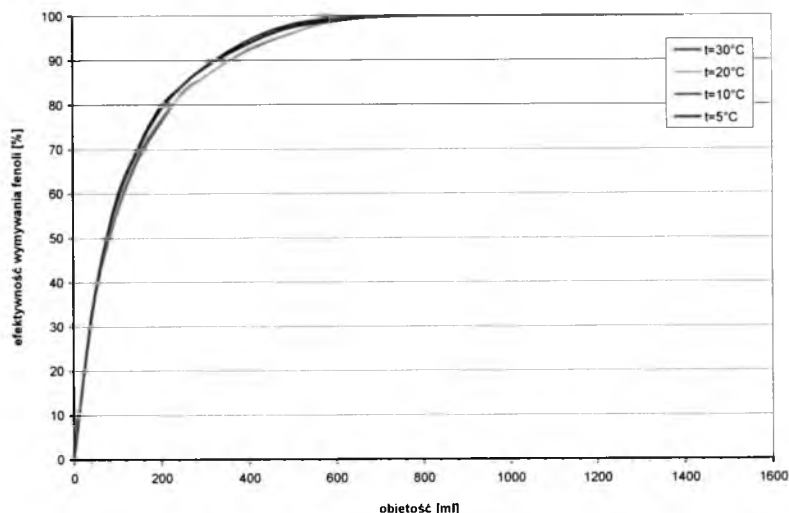
Zbiornicze zestawienie wyników badań nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20, 30, 10, 5 °C, próba średnia: wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń: fenole) przedstawiono na wykresach 38 - 41.



Wykres 38 Stężenie fenoli w poszczególnych partiach eluatu.

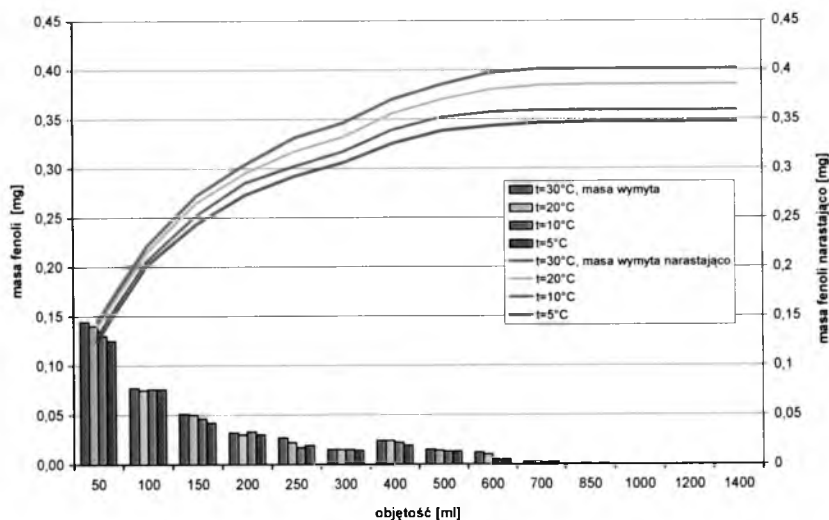
Stężenie wskaźnika (fenole) [mg/dm³] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), mało zauważalne są różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego: 2,8 mg/dm³ (t=20 °C), 2,9 mg/dm³ (30 °C), 2,6 mg/dm³ (10 °C) oraz 2,5 mg/dm³ (5 °C). Druga (do czwartej) partia eluatu (kolejne 50 do 200 cm³) wykazuje jeszcze

podwyższone stężenie (najwyższe wartości przy $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$), kolejne partie eluatu charakteryzuje szybko malejąca wielkość stężenia fenoli osiągająca po 850 cm^3 (przy $t=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1000 cm^3) eluatu wartość = 0. Wartości stężeń fenoli poniżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi¹¹ ($0,5\text{ mg/dm}^3$) uzyskiwane są w piątej partii eluatu (250 cm^3 , w przypadku $t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 300 cm^3).



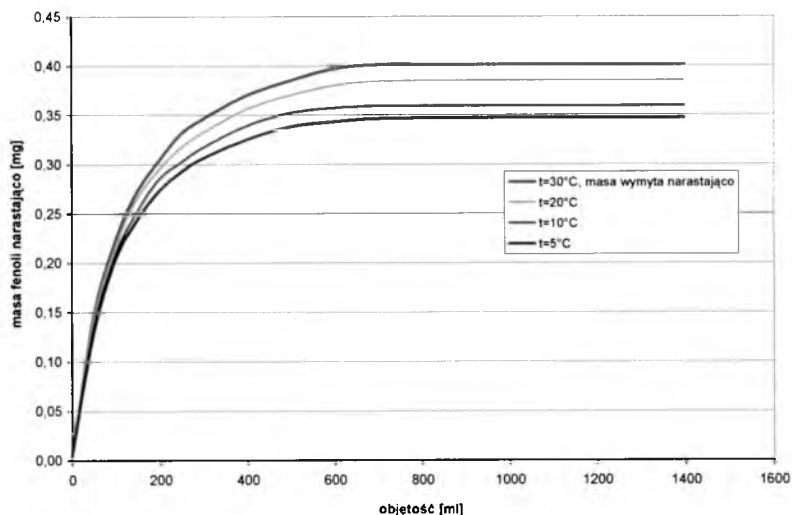
Wykres 39 Efektywność wymywania fenoli.

Efektywność wymywania wskaźnika [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) nie wykazuje różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Efektywność, charakteryzująca się dużą dynamiką zmian, stosunkowo szybko (po 400 cm^3 eluatu) osiąga wartość powyżej 90 % (odpowiednio 92,5 – 94,4 %).



Wykres 40 Masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.

¹¹ Rozporządzenie MOŚZNiL z dnia 5 listopada 1991 r. W sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi (Dz. U. Nr 116, poz. 503).



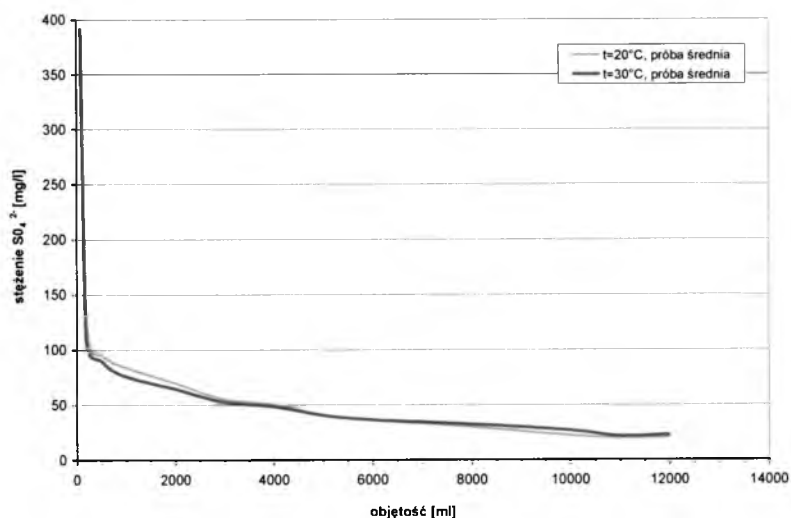
Wykres 41 Sumaryczna masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika [mg] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), mało zauważalne są zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego: 0,140 mg ($t=20 \text{ }^\circ\text{C}$), 0,144 mg ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), 0,130 mg ($10 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz 0,125 mg ($5 \text{ }^\circ\text{C}$), druga partia eluatu (kolejne 50 cm^3) wykazuje jeszcze podwyższone stężenie (na poziomie 50 % w stosunku do pierwszej), kolejne partie eluatu charakteryzuje wyraźnie malejąca ilość wyekstrahowanej masy wskaźnika.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika¹² (masa wskaźnika narastająco) zmieniająca się dynamicznie szybko osiąga asymptotyczne wartości: 0,385 mg ($t=20 \text{ }^\circ\text{C}$), 0,401 mg ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), 0,359 mg ($10 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz 0,347 mg ($5 \text{ }^\circ\text{C}$). Różnica sumarycznie wyekstrahowanej masy wskaźnika w stosunku do masy wyekstrahowanej pierwszą partią eluatu wynosi odpowiednio 275 – 278,5 %.

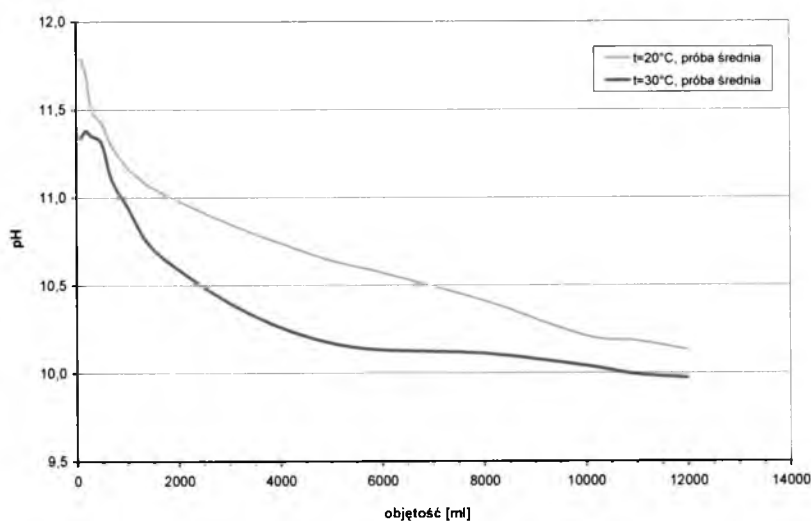
Zbiorcze zestawienie wyników badań nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20, 30, 10, 5 \text{ }^\circ\text{C}$, próba średnia; wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń: siarczany) przedstawiono na wykresach 42 - 46.

¹² Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu, zależność sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (masa wskaźnika narastająco) przedstawiono ponownie na wykresie uwzględniającym zachowanie skali.



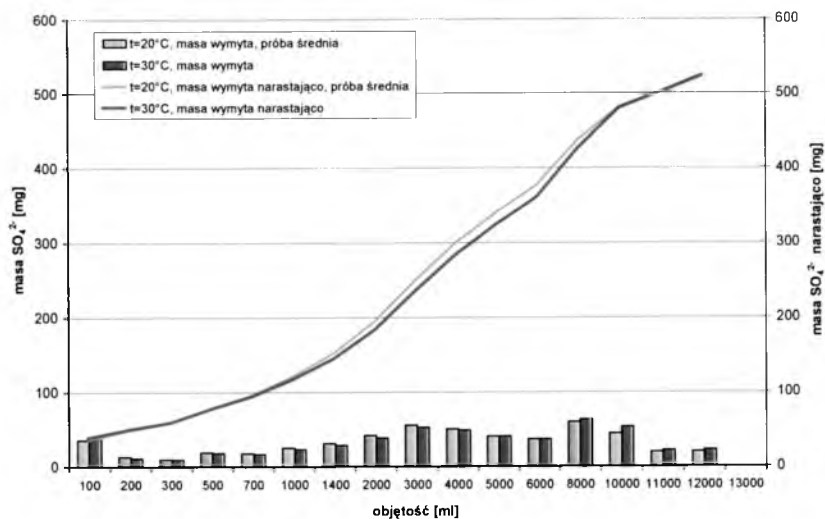
Wykres 42 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.

Stężenie wskaźnika (siarczany) [mg/dm^3] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (100 cm^3), stosunkowo mało zauważalne są różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego: $360,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ($t=20 \text{ }^\circ\text{C}$) i $391,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$). Druga (do czwartej) partia eluatu (kolejne 100 do 500 cm^3) wykazuje jeszcze podwyższone stężenie, kolejne partie eluatu charakteryzuje stosunkowo wolno malejąca wielkość stężenia siarczanów osiągająca pod koniec badań $12\,000 \text{ cm}^3$ eluatu wartość odpowiednio $20,2$ i $22,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$. W trakcie badań w żadnej z partii eluatu nie uzyskano wartości stężeń siarczanów powyżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziem ($500 \text{ mg}/\text{dm}^3$) [RMOŚZNiL, 1991].

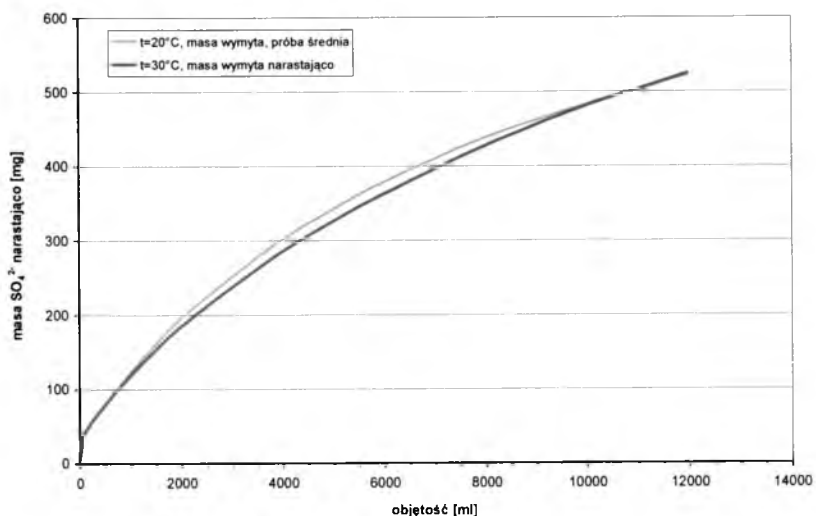


Wykres 43 pH poszczególnych partii eluatu.

pH eluatu przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu ($100, 200 \text{ cm}^3$) poczym stopniowo maleje. Widoczne są różnicowania dynamiki zmian w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego (w przypadku $t=20$ pH zmienia się w zakresie $11,8 - 10,1$, a w przypadku $t=30$ w podobnym zakresie $11,4 - 10,0$ choć zmiany mają bardziej dynamiczny charakter). Pod koniec badań wartość pH przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń ($6,5 - 9$) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].



Wykres 44 Masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika



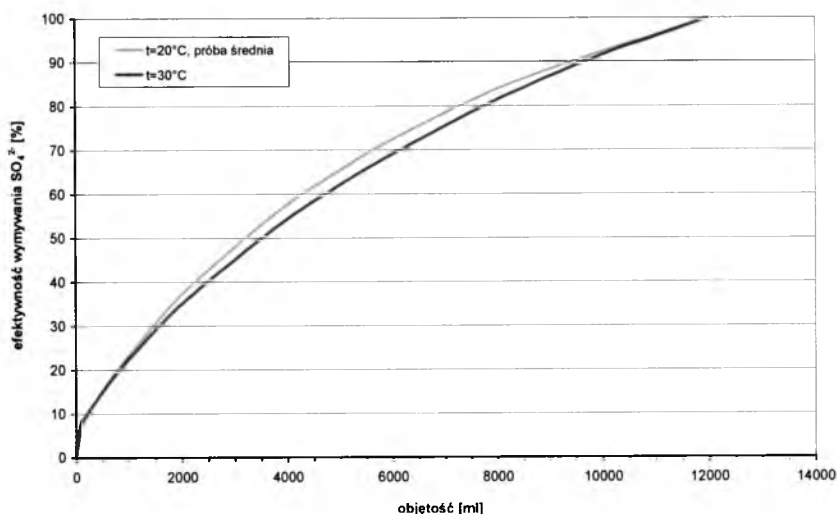
Wykres 45 Sumaryczna masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika [mg] przyjmuje zróżnicowane wartości, najwyższe w pierwszej, 9-ej oraz 13-ej partii eluatu (100, 3000 i 8000 cm³) odpowiednio 36,0 / 55,6 / 59,8 mg (t=20 °C) i 39,2 / 52,6 / 64,8 mg (30 °C), kolejne partie eluatu charakteryzuje zróżnicowana (ściśle związana z objętością poszczególnych partii eluatu) masa wyekstrahowanego wskaźnika. Mało zauważalne są zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika¹³ (masa wskaźnika narastająco) zmieniająca się quasi-liniowo osiąga wartości końcowe dla prowadzonych badań: 522,0 mg (t=20 °C) i 524,7 mg (30 °C). Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań jednoznacznie można stwierdzić, że w ich trakcie nie został zakończony proces wymywania wskaźnika

¹³ Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu, zależność sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (masa wskaźnika narastająco) przedstawiono ponownie na wykresie uwzględniającym zachowanie skali.

zanieczyszczeń. Proces ekstrakcji jest bardzo powolny co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

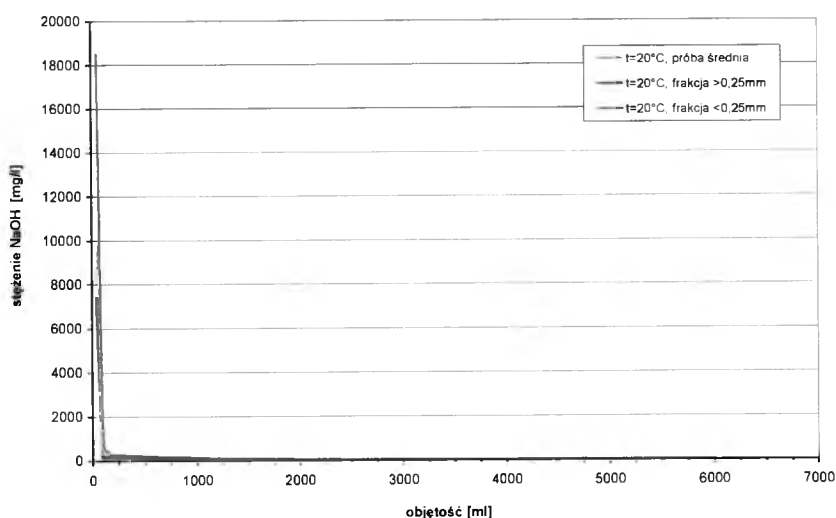


Wykres 46 Efektywność wymywania siarczanów.

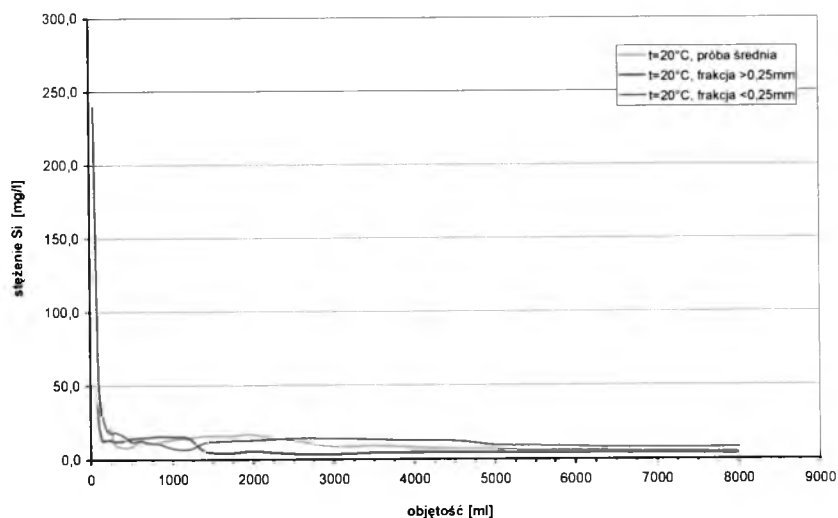
Efektywność wymywania wskaźnika [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) nie wykazuje różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Efektywność zmienia się quasi-liniowo, stosunkowo wolno (po 10 000 cm^3 eluatu) osiągając wartość powyżej 90 % (odpowiednio 92,4 – 91,5 %).

3.6.2. Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

Zbiornicze zestawienie wyników badań nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próba średnia, próba frakcji $>0,25\text{mm}$ i $<0,25\text{mm}$; wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń: NaOH i krzemiany) przedstawiono na wykresach 47 - 55.



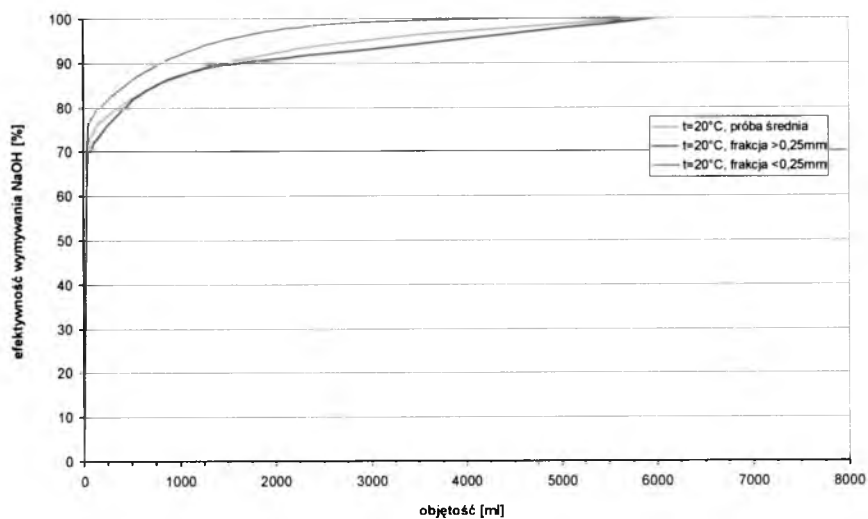
Wykres 47 Stężenie NaOH w poszczególnych partiach eluatu.



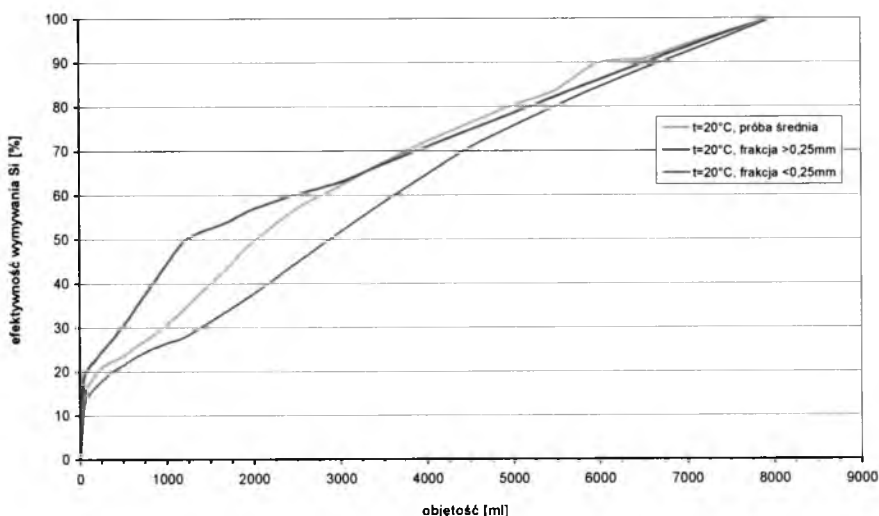
Wykres 48 Stężenie krzemianów w poszczególnych partiach eluatu.

Stężenie wskaźników (NaOH i krzemianów) $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od uziarnienia próbki jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. Podobna zależność

występuje w przypadku wskaźnika – krzemiany choć zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana stężenia w zależności od ilości eluatu (szczególnie w przypadku próbki frakcji < 0,25 mm).

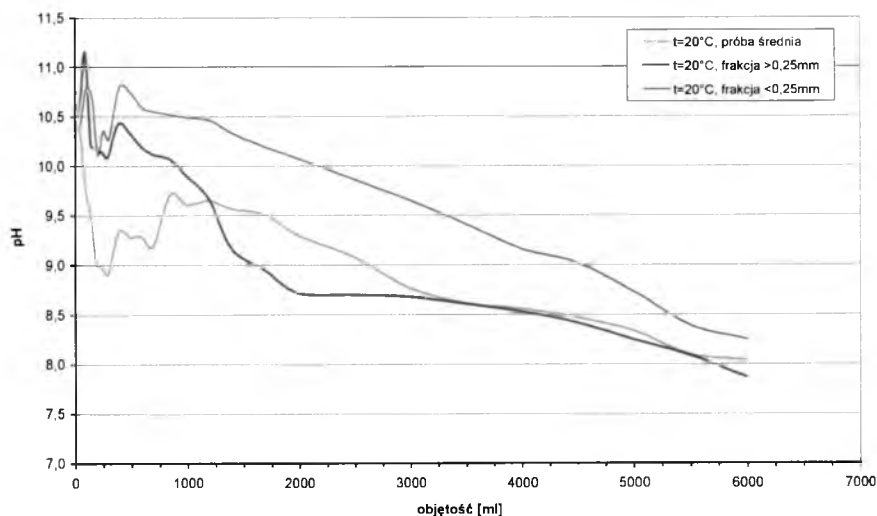


Wykres 49 Efektywność wymywania NaOH.



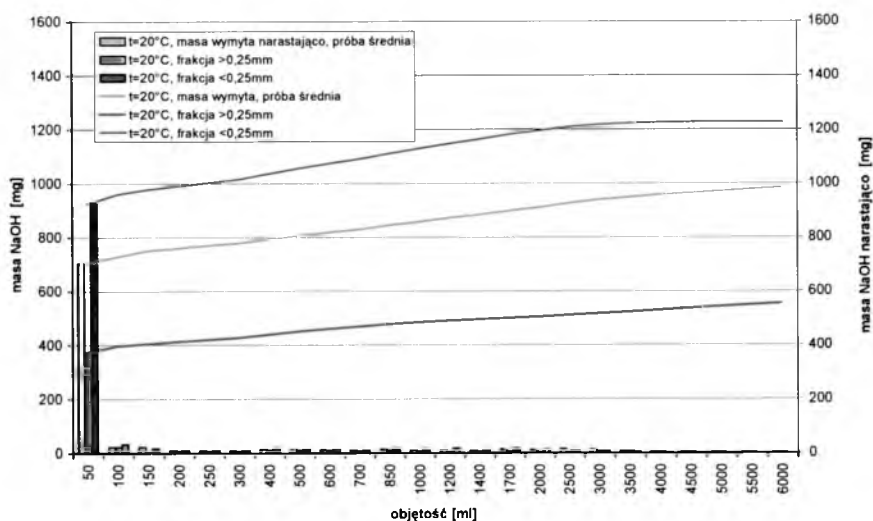
Wykres 50 Efektywność wymywania krzemianów.

Efektywność wymywania wskaźników [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) wykazuje widoczne zróżnicowania szczególnie w zależności od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mniej znaczące są różnice w zależności od uziarnienia próbki). W przypadku wskaźnika - NaOH efektywność osiąga 90 % przy następujących ilościach eluatu: 2500 cm³ (próba średnia), 1700 cm³ (próba frakcji > 0,25 mm) oraz 850 cm³ (próba frakcji < 0,25 mm). W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza dynamika zmian efektywności wymywania w zależności od ilości eluatu (efektywność osiąga 90 % przy 6500-7000 cm³ eluatu dla badanych frakcji) i stosunkowo duże zróżnicowanie w zależności od uziarnienia próbki (szczególnie w pierwszej fazie badań do ok. 3000 cm³ eluatu), zmiany mają charakter quasi-liniowy.

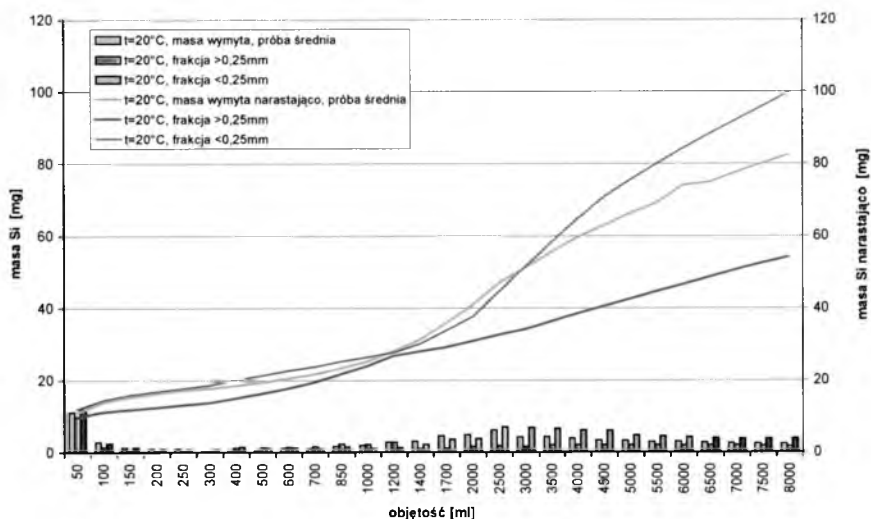


Wykres 51 pH poszczególnych partii eluatu.

pH eluatu przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (50, 100 cm³) poczym stopniowo maleje do szóstej partii eluatu (300 cm³) by wzrosnąć w siódmej (zmiana objętości partii eluatu z 50 cm³ na 100 cm³) i stopniowo maleć w miarę wzrastania ilości eluatu (obserwowane są okresowe wzrosty pH przy zmianie objętości poszczególnych partii eluatu). Widoczne są zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Charakter zmian jest podobny (po ustabilizowaniu quasi-liniowy spadek pH). Pod koniec badań wartość pH nie przekraczała najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 – 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚNiL, 1991].



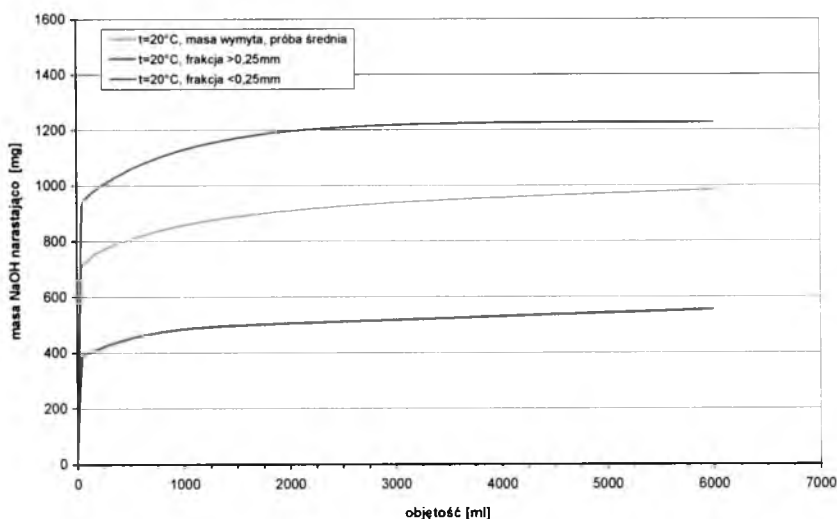
Wykres 52 Masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.



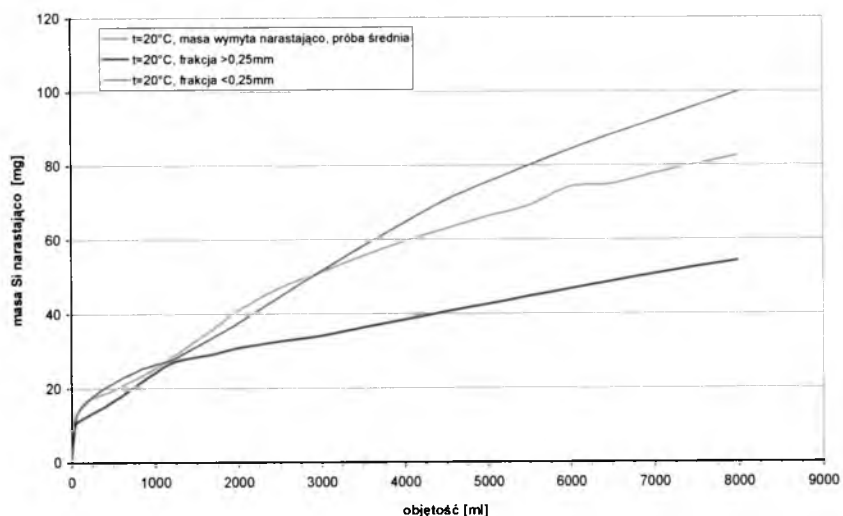
Wykres 53 Masa wyekstrahowanych krzemianów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika

Masa wyekstrahowanych wskaźników [mg] przyjmuje zdecydowanie najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od uziarnienia próbki jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń; w przypadku wskaźnika - NaOH osiąga ona następujące wartości: 703,3 mg (próba średnia), 372,4 mg (próba frakcji > 0,25 mm) oraz 925,5 mg (próba frakcji < 0,25 mm). W przypadku wskaźnika - krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość ekstrahowanej masy (wynikająca z mniejszej zawartości wskaźnika w odpadzie ale również z innej kinetyki procesu wymywania) w pierwszej partii eluatu: 11,1 mg (próba średnia), 9,76 mg (próba frakcji > 0,25 mm) oraz 11,97 mg (próba frakcji < 0,25 mm); zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana ekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od ilości eluatu.

Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu (wykresy powyżej), zależność sumy wyekstrahowanej masy wskaźników (masa wskaźników narastająco) przedstawiono ponownie na poniższych wykresach (uwzględniających zachowanie skali).



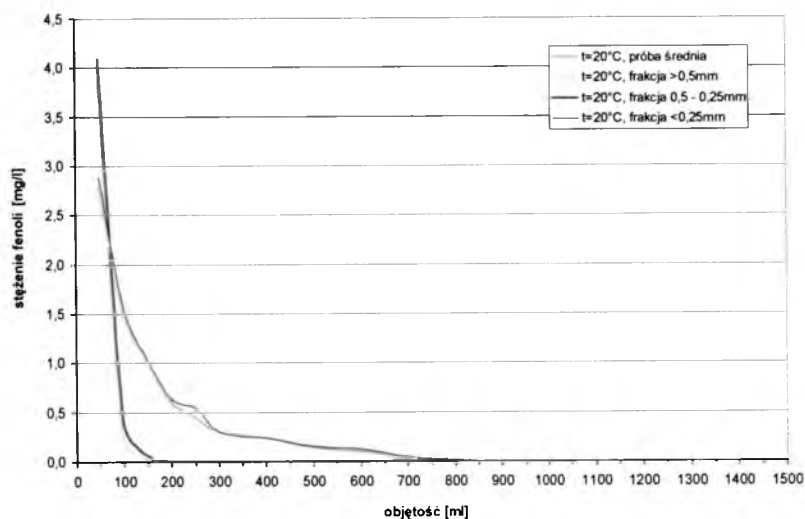
Wykres 54 Sumaryczna masa wyekstrahowanego NaOH w poszczególnych partiach eluatu.



Wykres 55 Sumaryczna masa wyekstrahowanych kszemianów w poszczególnych partiach eluatu.

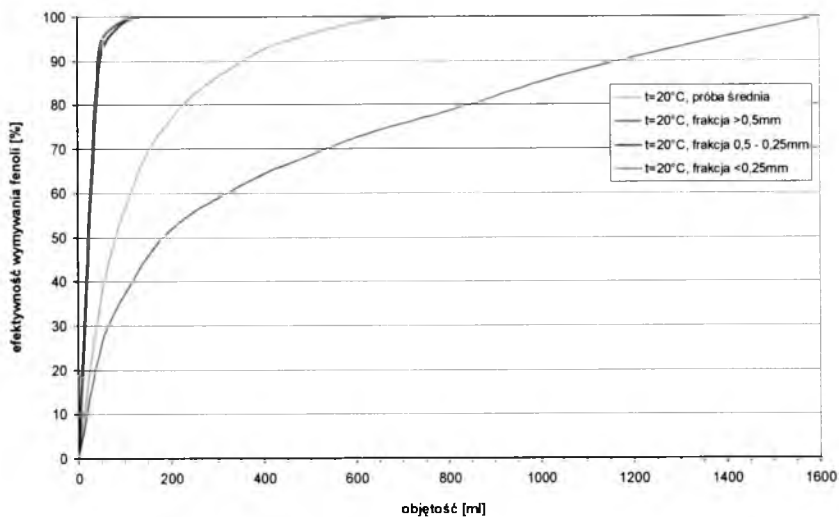
Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźników (masa wskaźników narastająco). W przypadku wskaźnika - NaOH po osiągnięciu dużej wartości początkowej rośnie ona asymptotycznie osiągając następujące wartości: 983,0 mg (próbka średnia), 554,2 mg (próbka frakcji > 0,25 mm) oraz 1226,8 mg (próbka frakcji < 0,25 mm). Wyraźnie zauważalna jest ilościowo różnica sumarycznie wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od uziarnienia próbki. W przypadku wskaźnika - krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość sumarycznie wyekstrahowanej masy jednakże zmiany w miarę zwiększania ilości eluatu mają bardziej dynamiczny (quasi-liniowy) charakter. Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika osiąga następujące wartości: 82,5 mg (próbka średnia), 54,2 mg (próbka frakcji > 0,25 mm) oraz 99,8 mg (próbka frakcji < 0,25 mm).

Zbiornicze zestawienie wyników badań nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka średnia, próbka frakcji: > 0,5mm, 0,5-0,25 mm i < 0,25 mm; wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń fenole) przedstawiono na wykresach 56 - 59.



Wykres 56 Stężenie fenoli w poszczególnych partiach eluatu.

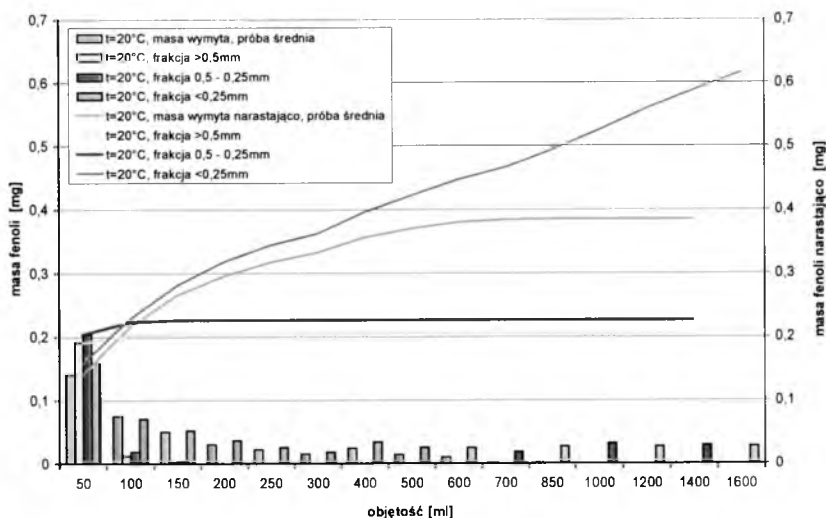
Stężenie wskaźnika (fenole) [mg/dm^3] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3): $2,8 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka średnia), $3,83 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (próbka frakcji $> 0,5 \text{ mm}$), $4,09 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ($0,5-0,25 \text{ mm}$) i $3,16 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ($< 0,25 \text{ mm}$). Wyraźnie zauważalne jest zróżnicowanie dynamiki zmian stężenia w zależności od uziarnienia próbki. Kolejne partie eluatu charakteryzuje szybko malejąca wielkość stężenia fenoli osiągająca po 200 cm^3 (dla frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$) eluatu wartość = 0. Wartości stężeń fenoli poniżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991] ($0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$) uzyskiwane są w piątej partii eluatu (250 dm^3 , w przypadku próby średniej i frakcji $< 0,25 \text{ mm}$) oraz w drugiej partii eluatu (100 dm^3 , w przypadku próby frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$).



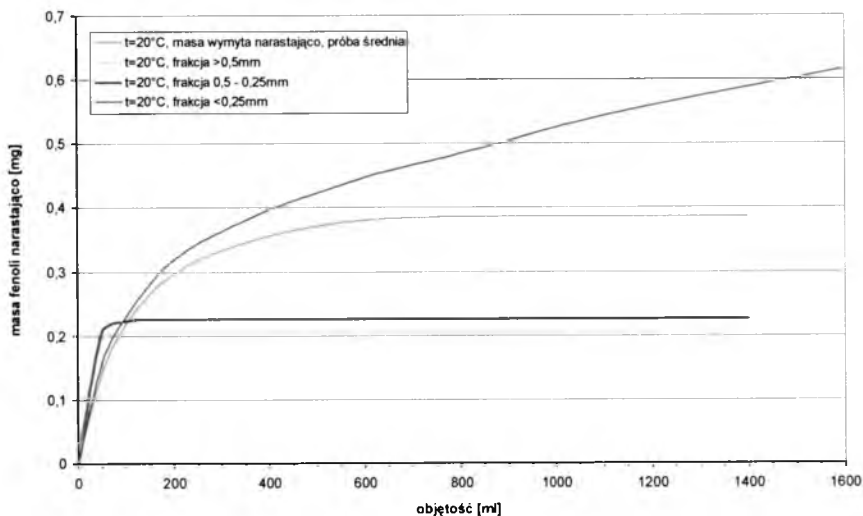
Wykres 57 Efektywność wymywania fenoli.

Efektywność wymywania wskaźnika [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) wykazuje zdecydowane zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Dla frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$ efektywność, charakteryzująca się bardzo dużą dynamiką zmian, natychmiast w pierwszej partii eluatu (po 50 cm^3) osiąga wartości powyżej 90 % (odpowiednio 93,2 – 90,3 %). Efektywność wymywania próby średniej charakteryzuje się również stosunkowo dużą dynamiką zmian, szybko (po 400 cm^3 eluatu) osiągając wartość powyżej 90 % (92,5 %). Zdecydowanie najmniejszą dynamiką zmian charakteryzuje się efektywność wymywania próby frakcji $< 0,25 \text{ mm}$, osiągając 90,7 % po 1200 cm^3 eluatu.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika [mg] przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), zauważalne są zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Dla frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$ prawie cała masa wskaźnika ekstrahowana jest w pierwszej a niewielka ilość w kolejnych dwóch partiach eluatu). W przypadku próby średniej druga partia eluatu (kolejne 50 cm^3), a w przypadku próby frakcji $< 0,25 \text{ mm}$ druga i trzecia partia eluatu, wykazują jeszcze podwyższone stężenie (na poziomie 30-50 % w stosunku do pierwszej), kolejne partie eluatu charakteryzuje malejąca ilość wyekstrahowanej masy wskaźnika, choć w przypadku próby frakcji $< 0,25 \text{ mm}$ jest to proces powolny.



Wykres 58 Masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.

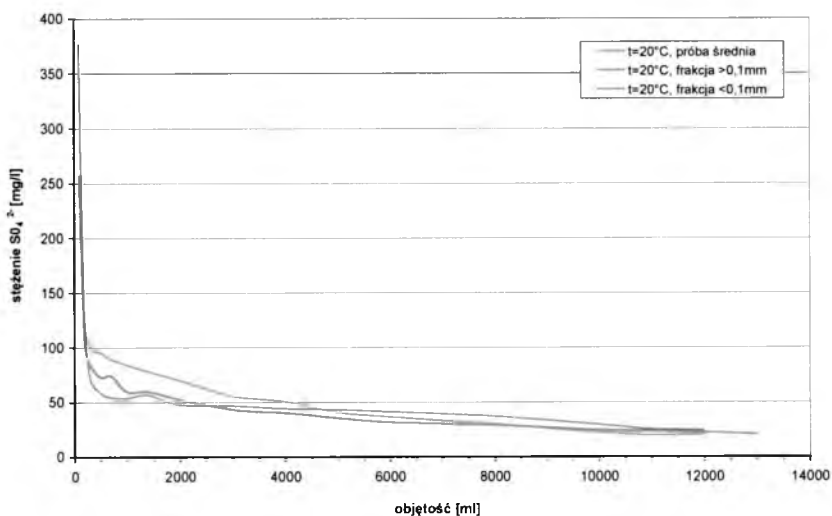


Wykres 59 Sumaryczna masa wyekstrahowanych fenoli w poszczególnych partiach eluatu.

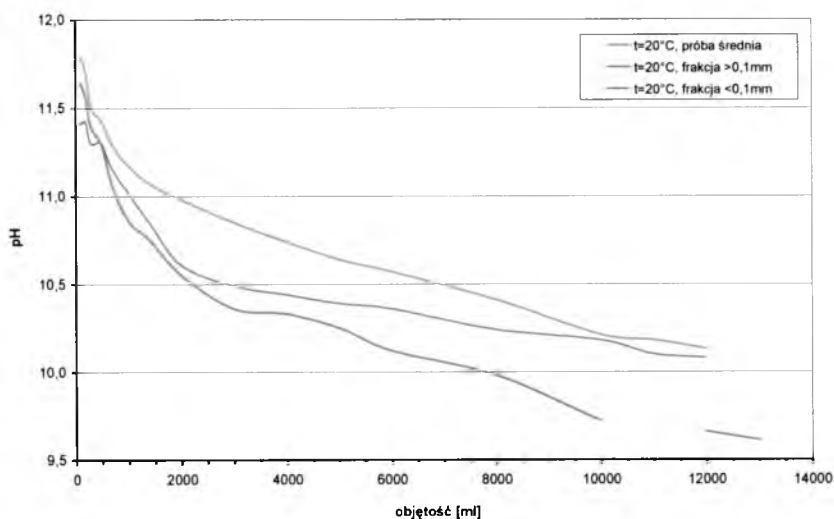
*Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika*¹⁴ (masa wskaźnika narastająco) zmieniająca się dynamicznie bardzo szybko, w przypadku prób frakcji > 0,5 mm i 0,5-0,25 mm, osiąga asymptotyczne wartości odpowiednio: 0,205 mg i 0,226 mg. Znaczne zróżnicowanie, w stosunku do poprzednio omówionych, wykazuje próba średnia osiągając dość szybko wartość asymptotyczną 0,385 mg, a szczególnie próba frakcji <0,25 która charakteryzuje się quasi-liniowymi zmianami osiągając wartość końcową sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika 0,616 mg.

¹⁴ Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu, zależność sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (masa wskaźnika narastająco) przedstawiono ponownie na wykresie uwzględniającym zachowanie skali.

Zbiornicze zestawienie wyników badań nad wpływem uziarnienia na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próba średnia, próba frakcji: $> 0,1\text{ mm}$, i $< 0,1\text{ mm}$; wskaźniki wymywanych zanieczyszczeń siarczany) przedstawiono na wykresach 60 - 64.



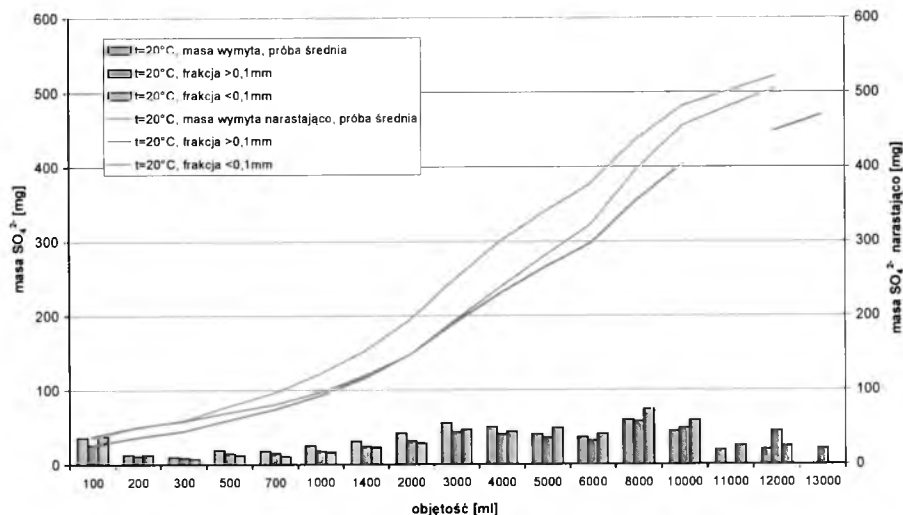
Wykres 60 Stężenie siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.



Wykres 61 pH poszczególnych partii eluatu.

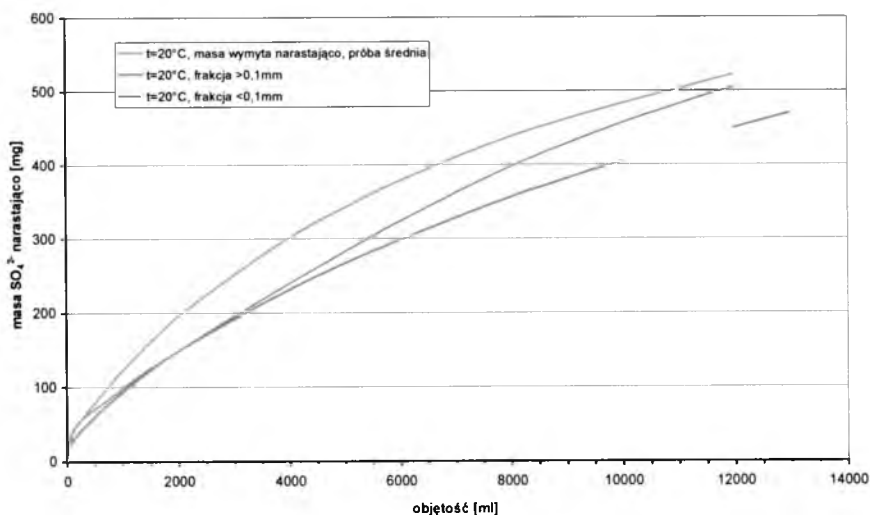
Stężenie wskaźnika (siarczany) $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (100 cm^3), stosunkowo mało zauważalne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki: $360,0\text{ mg}/\text{dm}^3$ próbka średnia, $256,5\text{ mg}/\text{dm}^3$ próbka frakcji $>0,1\text{ mm}$ i $376,5\text{ mg}/\text{dm}^3$ próbka frakcji $<0,1\text{ mm}$). Druga partia eluatu wykazuje jeszcze podwyższone stężenie, kolejne partie charakteryzuje stosunkowo wolno malejąca wielkość stężenia siarczanów osiągająca pod koniec badań $12\ 000\text{ cm}^3$ eluatu wartość odpowiednio 20,2; 20,7 i 24,4 mg/dm^3 . W trakcie badań w żadnej z partii eluatu nie uzyskano wartości stężeń siarczanów powyżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991] ($500\text{ mg}/\text{dm}^3$).

pH eluatu przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (100, 200 cm³) poczym stopniowo maleje. Widoczne są różnicowania dynamiki zmian pH w zależności od uziarnienia próbki. Pod koniec badań wartość pH przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 – 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].



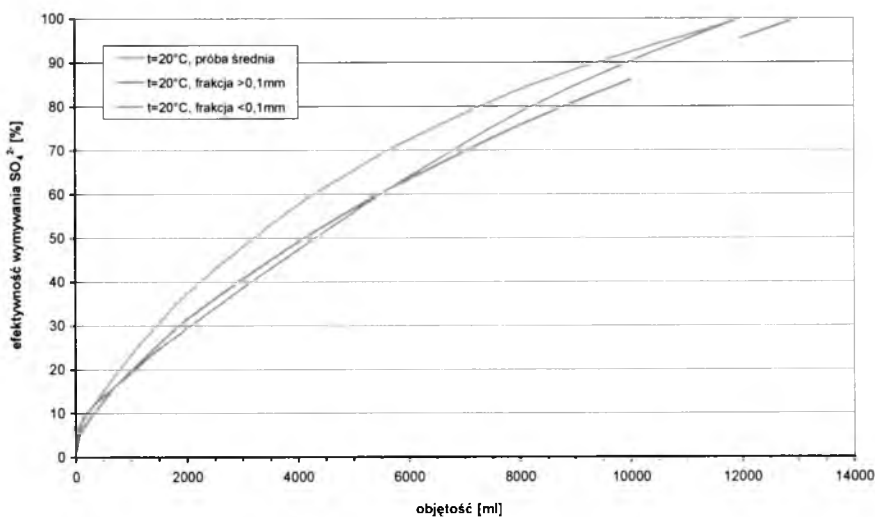
Wykres 62 Masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu; suma masy wyekstrahowanego wskaźnika.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika [mg] przyjmuje zróżnicowane wartości, najwyższe w pierwszej, 9-ej oraz 13-ej partii eluatu (100, 3000 i 8000 cm³) odpowiednio 36,0 / 55,6 / 59,8 mg próbka średnia, 25,7 / 43,1 / 57,8 mg próbka frakcji >0,1 mm i 37,7 / 46,7 / 49,1(11 partia) mg próbka frakcji <0,1 mm, kolejne partie eluatu charakteryzuje zróżnicowana (ściśle związana z objętością poszczególnych partii eluatu) masa wyekstrahowanego wskaźnika. Mało zauważalne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki.



Wykres 63 Sumaryczna masa wyekstrahowanych siarczanów w poszczególnych partiach eluatu.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika¹⁵ (masa wskaźnika narastająco) zmieniająca się quasi-liniowo osiąga wartości końcowe dla prowadzonych badań: 522,0 mg próbka średnia, 469,6 mg próbka frakcji >0,1 mm i 5205,2 mg próbka frakcji <0,1 mm. Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonych badań nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń. Proces ekstrakcji jest bardzo powolny co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).



Wykres 64 Efektywność wymywania siarczanów.

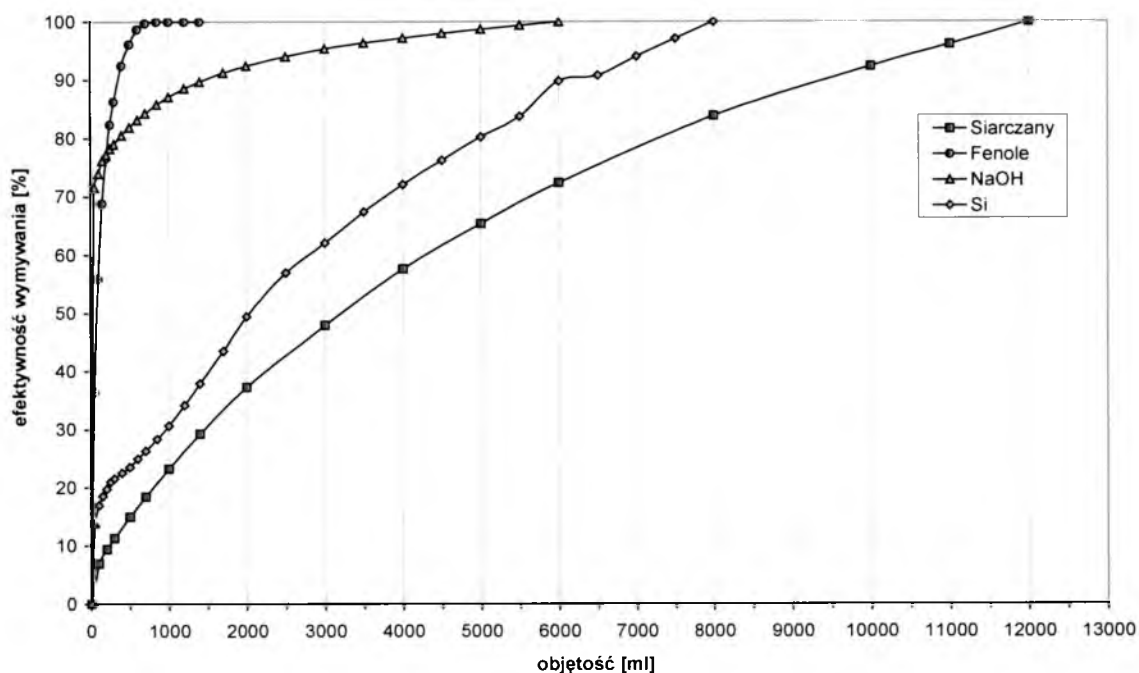
Efektywność wymywania wskaźnika [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) nie wykazuje zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Efektywność zmienia się quasi-liniowo, stosunkowo wolno (po 10 000 cm^3 eluatu) osiągając wartość powyżej 90 % (odpowiednio 92,4 – 90,2 %).

Porównanie efektywności wymywania wskaźników zanieczyszczeń dla poszczególnych badanych odpadów

Efektywność wymywania poszczególnych wskaźników [%] (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej podczas testu kolumnowego z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) jest w pełni porównywalną wielkością charakteryzującą zmienność zachodzenia procesu ekstrakcji dla poszczególnych badanych odpadów (zarówno z punktu widzenia struktury inertej matrycy, sposobu rozmieszczenia jak i rodzaju ciała ekstrahowanego - wskaźników zanieczyszczeń).

¹⁵ Z uwagi na nie zachowanie skali w zakresie objętości eluatu, zależność sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (masa wskaźnika narastająco) przedstawiono ponownie na wykresie uwzględniającym zachowanie skali.

Porównanie efektywności wmywania wskaźników zanieczyszczeń dla prób średnich poszczególnych badanych odpadów i temperatury czynnika ekstrahującego $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ przedstawiono na wykresie 65.



Wykres 65 Porównanie efektywności procesu wmywania zanieczyszczeń dla poszczególnych badanych odpadów ($t=20$, próbki średnie – „surowe”).

Porównanie efektywności wmywania zanieczyszczeń wykazuje widoczne zróżnicowania w zakresie dynamiki procesu ekstrakcji szczególnie uzależnione od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mało znaczące są różnice związane z budową i strukturą matrycy).

Efektywność osiąga poziom powyżej 90 % przy następujących ilościach eluatu:

1. Odpady formierskie:

- 2500 cm^3 - w przypadku wskaźnika – NaOH (efektywność, charakteryzuje się dość dużą dynamiką zmian, stosunkowo szybko osiąga wartość powyżej 90 %).
- 6500 cm^3 w przypadku wskaźnika – krzemiany (zauważalna jest znacząco mniejsza dynamika zmian efektywności wmywania, zmiany mają charakter quasi-liniowy dość wolno osiągając wartość powyżej 90 %).

2. Odpady rdzeniarskie: 400 cm^3 (efektywność, charakteryzuje się dużą dynamiką zmian, bardzo szybko osiąga wartość powyżej 90 %).

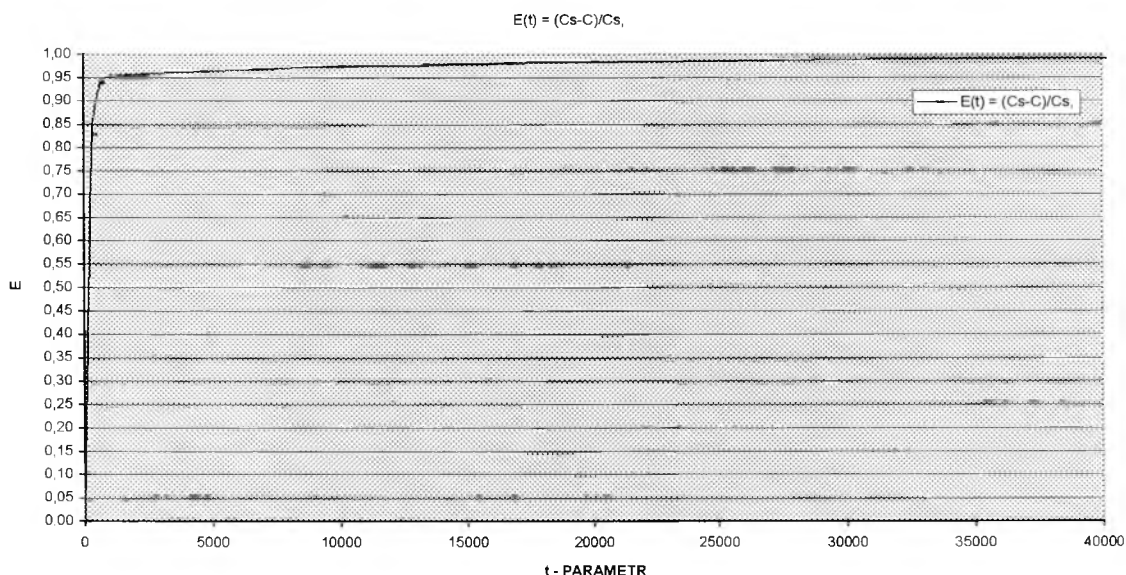
3. Odpady popiołów lotnych: $10\ 000\text{ cm}^3$ eluatu (efektywność zmienia się quasi-liniowo, stosunkowo wolno osiągając wartość powyżej 90 %).

3.6.3. Zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń.

Na podstawie przeprowadzonych badań odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego opalanego węglem kamiennym (wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń siarczany; próba średnia, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) zweryfikowano przyjęte założenie teoretyczne dot. możliwość zastosowania uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń.

Uogólnioną funkcję charakterystyczną Φ wyznaczono na podstawie wyników prowadzonych doświadczeń.

Uzyskaną w trakcie badań zależność stężenia cieczy wypływającej ze złoża od parametru czasu t [$t = \tau(C_s - C_0)$], tzn. $E = \frac{C_s - C_1}{C_s - C_0} = f(t)$ ¹⁶ po uwzględnieniu, że w przypadku prowadzonych badań $C_0 = 0$, przedstawiono poniżej na wykresie 66.



Wykres 66 Zależność stężenia (SO_4^{2-}) cieczy wypływającej ze złoża odpadów popiołów lotnych od parametru czasu $E = f(t)$.

Na podstawie tak przedstawionych wyników badań (dla złoża o badanej grubości $L = 7\text{ mm}$),

wyznaczono funkcję inwariantną $N(t) = \int_0^t f(t)dt$, przedstawioną na wykresie 67.

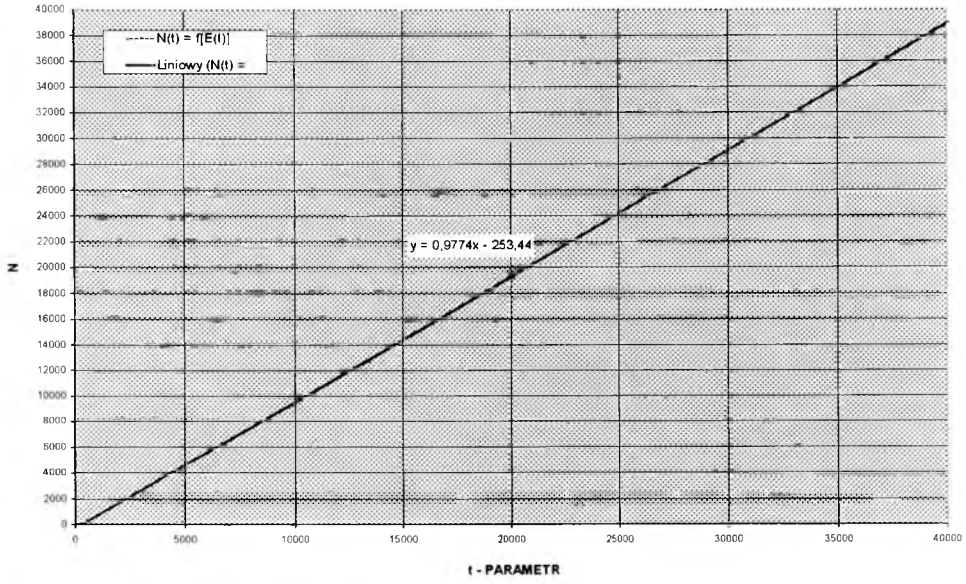
¹⁶ gdzie: t – parametr czasu; τ - czas rzeczywisty [s],

C_s – stężenie nasycenia $\text{CaSO}_4 = 2,1\text{ g/dm}^3$ dla $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$;

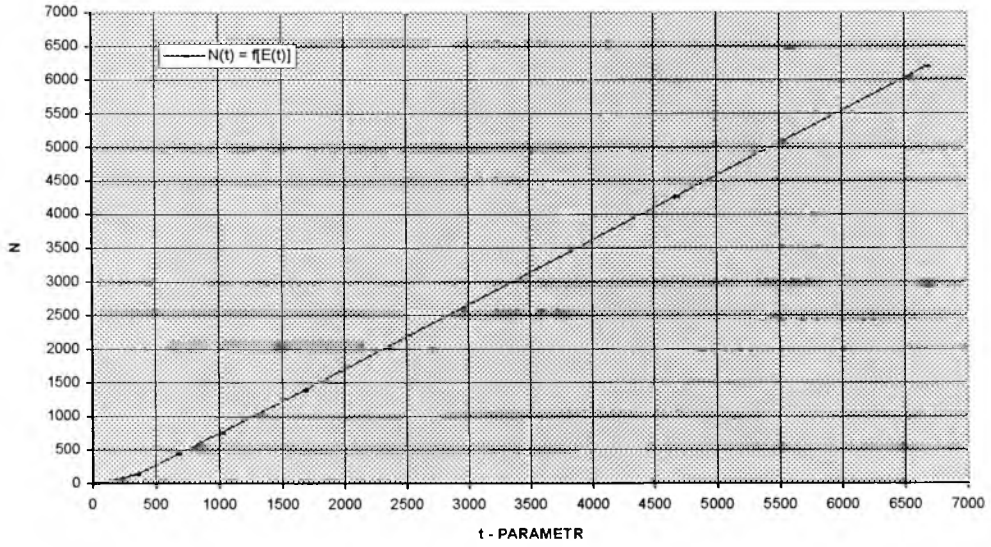
C_0 – początkowe stężenie wskaźnika w rozpuszczalniku (dla wody destylowanej $C_0=0$);

C_1 – stężenie wskaźnika cieczy wypływającej ze złoża [g/dm^3].

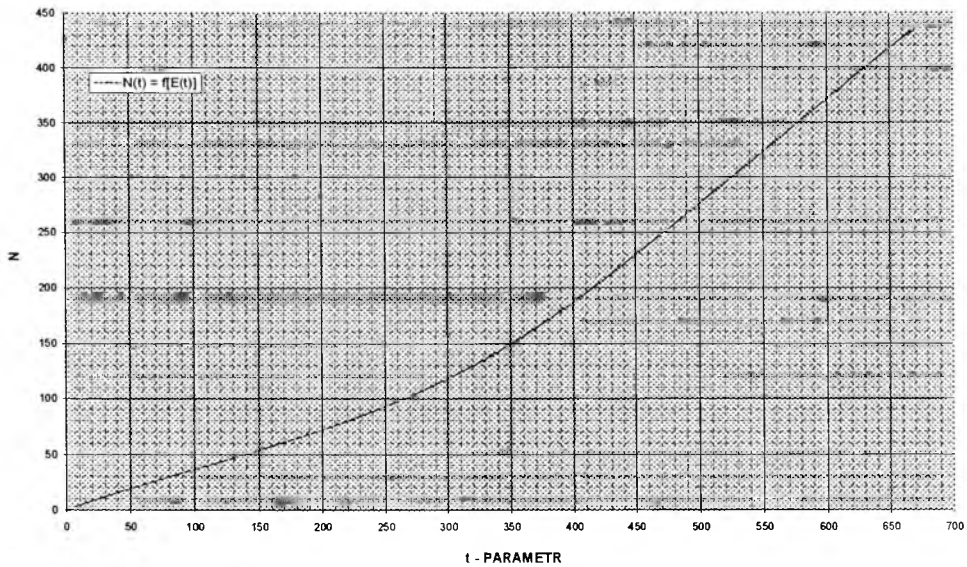
Wykres 67 Zależność funkcji inwariantnej od parametru czasu $N = f(E(t))$.



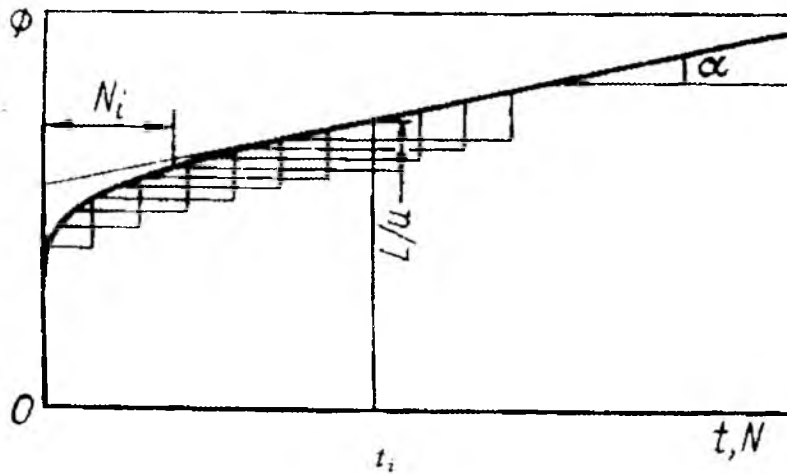
$N(t) = f[E(t)]$



$N(t) = f[E(t)]$

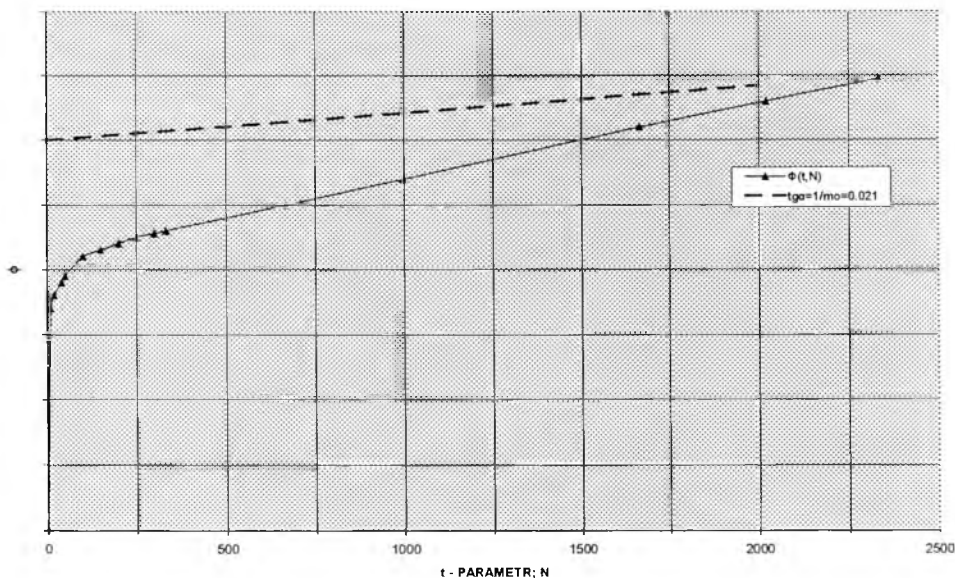


Funkcję charakterystyczną $\Phi(t)$ dla badanego złoża popiołów lotnych wyznaczono graficznie.



Rysunek 12 Metodyka graficznego wyznaczania funkcji charakterystycznej $\Phi(t)$.

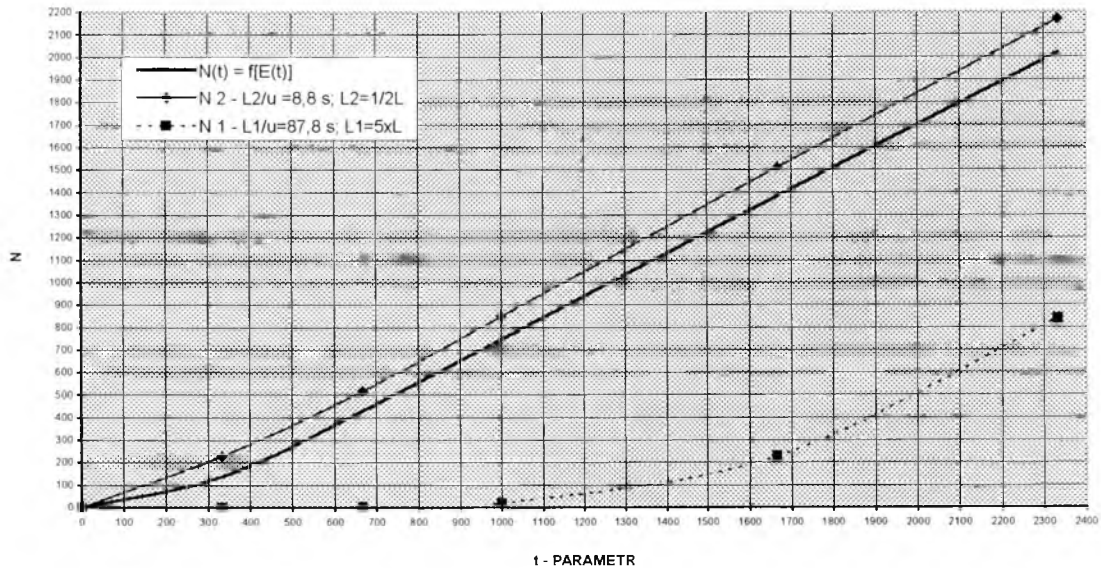
Na rysunku 12 przedstawiono graficzny sposób określenia funkcji $\Phi(t)$. Z wykresu 67 dla wybranych czasów t_i wyznaczono wartości funkcji $N(t_i)$. Następnie w układzie współrzędnych $\Phi(t, N)$ (rys. 12, wykres 68) wykreślono linię prostą nachyloną do osi odciętych (t) pod kątem α ($\text{tg}\alpha = 1/m_0 = 0,021$; $m_0 = 47,02 \text{ kg/m}^3$ – całkowita masa wskaźnika w badanej próbce). Od punktu przecięcia prostej $\text{tg}\alpha = 0,021$ z linią pionową $t_i = \text{const}$ odkładano w dół odcinek L/u ($L/u = 17,6 \text{ s}$; $L = 0,7 \text{ cm}$ – grubości badanego złoża, $u = 0,0376 \text{ cm/s} = 0,376 \text{ mm/s}$ – prędkości filtracji) i przez jego dolny koniec prowadzono linię poziomą. Punkt przecięcia się linii poziomej z linią pionową określoną przez współrzędną N_i (N_i – wyznaczoną z wykresu 67) był poszukiwanym punktem na wykresie funkcji $\Phi(t)$ (wykres 68). **Wyznaczony wykres funkcji $\Phi(t)$ przedstawia uogólnioną charakterystykę właściwości kinetycznych badanego złoża.**



Wykres 68 Określona graficznie funkcja charakterystyczna badanego złoża $\Phi(t)$.

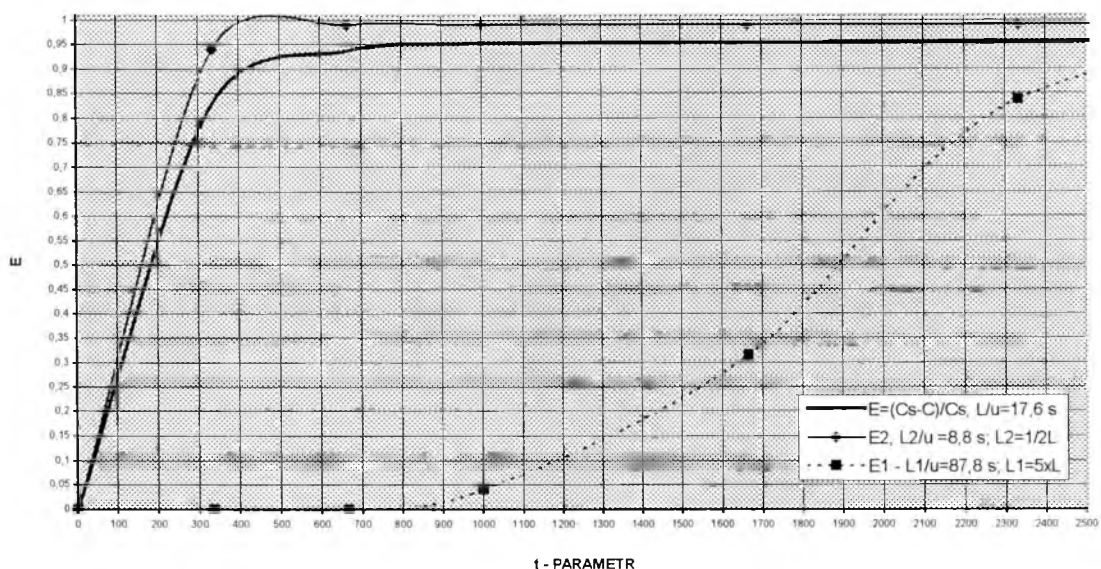
Z wykresu tego wyznaczono krzywe $N = f[E(t)]$ dla złoża o identycznej budowie i tej samej prędkości liniowej rozpuszczalnika, ale innej od badanej długości $L_1 \neq L_2 \neq L$.

W tym celu z wykresu funkcji $\Phi(t)$ dla $L_1/u = 87,8$ s ($L_1 = 5 \times L = 35$ mm) oraz dla $L_2/u = 8,8$ s ($L_2 = 1/2 \times L = 3,5$ mm) wyznaczono, przedstawione na wykresie 69, zależności $N_1(t)$ oraz $N_2(t)$.

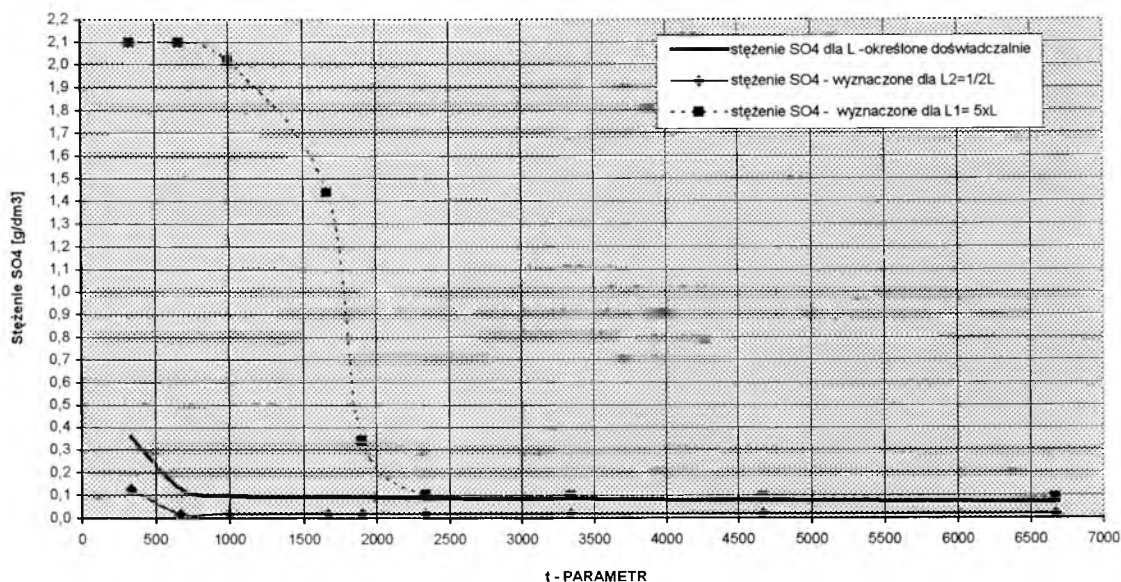


Wykres 69 Wyznaczone z funkcji charakterystycznej $\Phi(t)$ funkcje inwariantne N dla różnej długości złoża.

Korzystając z wykresu 69 wyznaczono zależności E_1 i E_2 od parametru czasu (wykres 70), a na ich podstawie określono stężenia cieczy opuszczającej złożę dla różnych wartości L/u (wykres 71).



Wykres 70 Wyznaczone z funkcji inwariantnej N zależności $E = f(t)$ dla różnej długości złoża.



Wykres 71 Zależności stężenia cieczy opuszczającej złożo od parametru czasu, dla różnych wartości L/u.

Zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń jest bardzo pomocnym narzędziem, umożliwiającym określanie podstaw technologicznych prowadzenia procesu unieszkodliwiania ekstrakcyjnego badanych w skali laboratoryjnej (testy infiltracyjne) odpadów stałych. Metoda ta pozwala na określanie stężeń wskaźnika zanieczyszczeń w cieczy ekstrahującej opuszczającej złożo, o tej samej charakterystyce (identyczna budowa i prędkość liniowa rozpuszczalnika) lecz różnej długości (miąższości), a przez to odpowiednie zaprojektowanie etapowania procesu unieszkodliwiania, jak i sposobu recyrkulacji (zamykania obiegów) czynnika ekstrahującego.

Należy pokreślić, że znacznie dokładniejsze będą wyniki otrzymywanych modelowo wielkości (np. stężenia zanieczyszczeń) w przypadku prowadzenia badań w skali półtechnicznej (co związane jest ze zjawiskami przenoszenie skali).

3.6.4. Badania ilościowe nad efektywnością procesu wmywania zanieczyszczeń, z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy, przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wmywania.

Badania quasi-dynamiczne (testy wstrząsowe).

- a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego*; wskaźnik wmywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próba średnia, próba frakcji > 0,25 mm oraz próbka frakcji < 0,25 mm):

W przypadku wskaźnika NaOH test charakteryzuje się bardzo dynamicznymi zmianami, w pierwszej serii wymywania uzyskano największe wartości odpowiednio: 8,658 g/kg (próbka średnia), 4,937 g/kg (próbka frakcji > 0,25 mm), 11,681 g/kg (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 0,186 g/kg (próbka średnia po teście kolumnowym), w trzeciej i kolejnych (do 6-ciu) seriach wymywania uzyskano znacząco niższe wyniki odpowiednio (w stosunku % do pierwszej serii): 3,0 / 1,3 / 1,0 / 0,7 % (próbka średnia), 2,2 / 1,2 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 3,7 / 1,6 / 1,0 / 0,1 % (próbka frakcji < 0,25 mm) wyjątek stanowi próbka średnia po teście kolumnowym gdzie z uwagi na niewielką początkową masę wymywanego wskaźnika uzyskano wartości 41,0 (3-a seria) i 20,4 % (4-a seria).

Mniejszą dynamiką zmian charakteryzuje się test w przypadku wskaźnika krzemiany. W pierwszej serii wymywania uzyskano co prawda największe wartości odpowiednio: 1,73 g/kg (próbka średnia), 1,41 g/kg (próbka frakcji > 0,25 mm), 1,62 g/kg (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 0,23 g/kg (próbka średnia po teście kolumnowym), w trzeciej i kolejnych (do 9-ciu) seriach wymywania uzyskano niższe (choć szczególnie w przypadku próbki średniej oraz frakcji < 0,25 mm znaczące) wyniki odpowiednio (w stosunku % do pierwszej serii): 28,9 / 19,7 / 16,8 / 12,1 / 8,7 / 5,2 / 2,9 % (próbka średnia), 17,7 / 9,9 / 6,4 / 4,3 / 2,1 / 2,1 / 1,4 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 40,7 / 27,8 / 23,5 / 22,2 / 21,6 / 17,9 / 11,1 % (próbka frakcji < 0,25 mm). Relatywnie najmniejszą dynamiką charakteryzuje się test w przypadku próbki średniej po teście kolumnowym gdzie z uwagi na niewielką początkową masę wymywanego wskaźnika uzyskano odpowiednio następujące wartości 56,5 / 30,4 / 21,7 / 21,7 / 17,4 / 13,0 / 10,9 %.

b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – fenole. Badania prowadzono dla czterech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próba średnia, próba frakcji > 0,5 mm, próba frakcji 0,5-0,25 mm oraz próba frakcji < 0,25 mm):

Test charakteryzuje się dość dynamicznymi zmianami, w pierwszej serii wymywania uzyskano największe (choć relatywnie małe) wartości odpowiednio: 0,0146 g/kg (próbka średnia), 0,067 g/kg (próbka frakcji > 0,5 mm), 0,007 g/kg (próbka frakcji 0,5-0,25 mm) oraz 0,0198 g/kg (próbka frakcji < 0,25 mm), w trzeciej i kolejnych (do 5-ciu) seriach wymywania uzyskano niższe (choć znaczące) wyniki odpowiednio (w stosunku % do pierwszej serii): 13,0 / 8,2 / 8,2 % (próbka średnia), 40,2 / 13,4 / 11,9 % (próbka frakcji > 0,5 mm), 24,3 / 11,4 / 10,0 % (próbka frakcji 0,5-0,25 mm) oraz 24,2 / 12,6 / 6,6 % (próbka frakcji < 0,25 mm).

c) *Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próba średnia, próba frakcji > 0,1 mm oraz próba frakcji < 0,1 mm).

Test charakteryzuje się bardzo małą dynamiką zmian (wymywanie jest bardzo powolne co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika). Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonego testu (9 serii wymywania) nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń. W pierwszej serii wymywania uzyskano największe (choć porównywalne z kolejnymi) wartości odpowiednio: 14,44 g/kg (próbka średnia), 14,33 g/kg (próbka frakcji > 0,1 mm), 14,86 g/kg (próbka frakcji < 0,1 mm) oraz 8,55 g/kg (próbka średnia po teście kolumnowym), w trzeciej i kolejnych (7-mej i 9-tej) seriach wymywania uzyskano nieco niższe (porównywalne) wyniki odpowiednio (w stosunku % do pierwszej serii): 83,0 / 44,2 / 33,7 % (próbka średnia), 78,0 / 48,8 / 28,7 % (próbka frakcji > 0,1 mm), 88,2 / 48,4 / 36,5 % (próbka frakcji < 0,1 mm). Stosunkowo

największą dynamiką charakteryzował się test wymywania próbki średniej po przeprowadzonym uprzednio wymywanii w teście kolumnowym (odpowiednio 51,2 / 11,2 / 5,9 %).

Analiza efektywności wymywania w zależności od metodyki prowadzenia testu.

Porównanie wyników badań sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (w przeliczeniu na kg masy odpadu) w zależności od metodyki prowadzenia testu - badań quasi-dynamicznych (testy wstrząsowe, sekwencyjne z różną krotnością wymywań) z badaniami dynamicznymi (infiltracyjny test kolumnowy) oraz całkowitą zawartością substancji ekstrahowanej w próbce - pozwala na określenie charakterystyki procesu ekstrakcji poszczególnych badanych wskaźników (zanieczyszczeń) dla odpadów o różnej strukturze matrycy i różnym rozmieszczeniu ciała ekstrahowanego oraz sformułowanie wniosków technologicznych określających sposób prowadzenia ekstrakcyjnej technologii unieszkodliwiania odpadów.

- a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – wodorotlenek sodu, krzemiany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próbka średnia, próbka frakcji > 0,25 mm oraz próbka frakcji < 0,25 mm).

W przypadku wskaźnika NaOH wyniki otrzymane w poszczególnych testach są porównywalne. W stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce (odpowiednio 10,8 g/kg - próbka średnia, 6,1 g/kg - próbka frakcji > 0,25 mm, 13,8 g/kg - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 0,6 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wymywania „PN”(3)¹⁷ oraz teście kolumnowym uzyskano porównywalne wartości odpowiednio: 92,7 / 91,0 % (próbka średnia), 91,1 / 90,8 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 98,6 / 88,9 % (próbka frakcji < 0,25 mm) wyjątek stanowi próbka średnia po teście kolumnowym gdzie z uwagi na niewielką początkową masę wymywanego wskaźnika uzyskano (test „PN”) wartość 63,2 %. Kontynuując wymywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 4 -ej serii wymywania otrzymano nieco wyższe choć porównywalne wyniki. Testem wymywania „R”(1)¹⁸ w stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce uzyskano znacząco niższe wartości odpowiednio: 80,5 % (próbka średnia), 80,9 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 84,6 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 30,8 % (próbka średnia po teście kolumnowym).

W przypadku drugiego badanego wskaźnika (krzemiany) wyniki otrzymane w poszczególnych testach są już bardziej zróżnicowane. W stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce (odpowiednio 5,69 g/kg - próbka średnia, 3,88 g/kg - próbka frakcji > 0,25 mm, 8,40 g/kg - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 2,05 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wymywania „PN”(3) oraz teście kolumnowym uzyskano mniej porównywalne wartości odpowiednio: 52,9 / 14,6 % (próbka średnia), 55,7 / 13,9 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 68,7 / 11,9 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „PN”) 27,3 %. Kontynuując wymywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 9 -ej serii wymywania otrzymano wyższe, choć nadal słabo porównywalne wyniki, (odpowiednio 72,8 % - próbka średnia, 65,2 % - próbka frakcji > 0,25 mm, 92,6 % - próbka

¹⁷ PN-97/Z-15009 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego – trzykrotne wymywanie (trzy serie wymywań na tej samej próbce z nowymi porcjami wody destylowanej).

¹⁸ Rozporządzenie Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. Nr 120 poz. 1284) – pojedyncza seria wymywań;

frakcji < 0,25 mm oraz 39,8 % - próbka średnia po teście kolumnowym). Testem wymywania „R”(1) w stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce uzyskano znacząco niższe (niż w teście „PN”) wartości odpowiednio: 30,4 % (próbka średnia), 36,3 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 18,1 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 11,2 % (próbka średnia po teście kolumnowym).

b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – fenole. Badania prowadzono dla czterech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji > 0,5 mm, próbka frakcji 0,5-0,25 mm oraz próbka frakcji < 0,25 mm):

Z uwagi na specyfikę badanego wskaźnika (fenole) wyniki otrzymane w poszczególnych testach porównano do testu wymywania „PN”(3) (nie oznaczono całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce).

Wyniki otrzymane w poszczególnych testach są dość zróżnicowane. W stosunku do wyników uzyskanych testem wymywania „PN”(3) (odpowiednio 0,0209 g/kg - próbka średnia, 0,0148 g/kg - próbka frakcji > 0,5 mm, 0,0137 g/kg - próbka frakcji 0,5-0,25 mm, 0,0368 g/kg - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 0,0125 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wymywania „R”(1) oraz teście kolumnowym uzyskano następujące wartości, odpowiednio: 70,3 / 18,7 % (próbka średnia), 45,2 / 14,2 % (próbka frakcji > 0,5 mm), 51,1 / 16,1 % (próbka frakcji 0,5-0,25 mm), 53,8 / 16,8 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „R”) 44,8 %. Kontynuując wymywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 5 –ej serii wymywania otrzymano wyższe wyniki, (odpowiednio 111,0 % - próbka średnia, 114,0 % - próbka frakcji > 0,5 mm, 111,0 % - próbka frakcji 0,5-0,25 mm, 110,0 % - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 119,0 % - próbka średnia po teście kolumnowym).

c) *Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny*; wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń – siarczany. Badania prowadzono dla trzech prób o różnej wielkości ziaren matrycy (próbka średnia „surowa”, próbka frakcji > 0,1 mm oraz próbka frakcji < 0,1 mm).

W przypadku badanego wskaźnika (siarczany) wyniki otrzymane w poszczególnych testach są bardzo zróżnicowane. Test „PN” charakteryzuje się bardzo małą dynamiką zmian (wymywanie jest bardzo powolne, co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika, kolejne serie wymywania dają porównywalne ilościowo wyniki co powoduje, że suma wyekstrahowanej masy w przeliczeniu na masę odpadu systematycznie rośnie). Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonego testu „PN” oraz dodatkowych 6-ciu serii wymywania (łącznie 9-ciu serii) nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń.

W stosunku do wyników uzyskanych testem wymywania „PN”(3) (odpowiednio 38,93 g/kg - próbka średnia, 37,60 g/kg - próbka frakcji > 0,1 mm, 41,39 g/kg - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 24,58 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wymywania „R”(1) oraz teście kolumnowym uzyskano następujące wartości, odpowiednio: 37,1 / 134 % (próbka średnia), 37,8 / 125,0 % (próbka frakcji > 0,1 mm), 35,9 / 122,0 % (próbka frakcji < 0,1 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „R”) 34,8 %. Kontynuując wymywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 6 –ej i 9-ej serii wymywania otrzymano znacząco wyższe wyniki, (odpowiednio 172,0 / 216,0 % - próbka średnia, 165,0 / 213,5% - próbka frakcji > 0,1 mm, 170,9 / 214,8 % - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 150,5 / 165,4 % - próbka średnia po teście kolumnowym).

W stosunku do wyników uzyskanych testem wymywania „PN”(3) całkowita zawartość substancji ekstrahowanej w próbce była każdorazowo niższa (bardziej istotne były parametry: krotność wymywań i czas kontaktu ciała stałe-rozpuszczalnik niż uziarnienie próbki) i wynosiła odpowiednio: 62,8 % - próbka średnia, 61,7 - próbka frakcji > 0,1 mm, 60,7 - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 47,0 % - próbka średnia po teście kolumnowym.

3.6.5. Badania nad technologiczną możliwością wymywania zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie.

Badania w warunkach quasi-dynamicznych.

Badania odpadu fosfogipsu wykazały, że:

- Czas kontaktu z wodą ma istotne znaczenie na ilości wymywanych składników,
- Optymalny czas kontaktu dla badanego odpadu wynosi 2 godz. i czas ten przyjęto do dalszych badań w warunkach quasi-dynamicznych.

Przy wyznaczonym optymalnym czasie kontaktu osadu z wodą, badano zmiany stężeń wymywanych składników w zależności od stosunku masy próbki do masy wody. Zmiany te mają charakter rosnący w sposób liniowy.

Badania w warunkach dynamicznych.

Badając odpady fosfogipsu w warunkach dynamicznych stwierdzono, że maksymalne stężenie składników wymywanych osiąga się w początkowym okresie pracy kolumn, następnie stężenie składników maleje:

- Ilość fosforanów w kolejnych partiach przesączu gwałtownie maleje. Już po 10 - 12 porcjach rozpuszczalnika zawartość jonów fosforanowych spadła z 7 - 9 g/dm³ do wartości 0,1 g/dm³ i mniejszej. Wystarczyło więc ok. 5 - 6 dm³ wody do wymycia prawie wszystkich fosforanów z badanego fosfogipsu, przy czym do wypłukania ok. 90 % fosforanów zużyto ok. 2,5 dm³ wody.
- Kwasowość roztworu, w miarę wymywania fosfogipsu, ulegała bardzo znacznemu spadkowi, pierwsza próbka przesączu miała kwasowość 180 mval/dm³, a już 10 - zaledwie 4 mval/dm³. Ponownie wystarczyło ok. 5 - 6 dm³ wody do wyeliminowania kwasowości fosfogipsu. Odczyny pH roztworów wykazywał tendencję zwykłą przez cały czas wymywania stabilizując się na poziomie 3,4 i nie osiągając najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 - 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

Zawartość siarczanów w poszczególnych próbach roztworu zmniejszała się od wartości ok. 2,5 g/dm³ do ok. 1,5 g/dm³. Spadek ten następował w trakcie pierwszych 10 - 12 próbek, a w następnych oscylował około 1,5 g/dm³, znacząco przekraczając najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń (500 mg/dm³) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

- Wymywanie wapnia z fosfogipsu ma podobny charakter. Kolejne próbki zawierały coraz mniej wapnia, by po 10 - 12 partiach osiągnąć stałą wartość ok. $0,6 \text{ g/dm}^3$.

Przeprowadzone badania laboratoryjne jednoznacznie wykazały możliwość wymywania różnych składników fosfogipsu stosunkowo niewielką ilością wody, przy grawitacyjnej infiltracji rozpuszczalnika przez złożę.

Nie osiągnięcie podczas wymywania (w przypadku wskaźników siarczany i pH) najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991], nie stanowi przeszkody technologicznej w gospodarczym wykorzystaniu odpadu, jest jednakże istotne w przypadku ich składowania (konieczność zastosowania uszczelnień oraz systemu zbierania i oczyszczania odcieków).

4. CZĘŚĆ TECHNOLOGICZNA

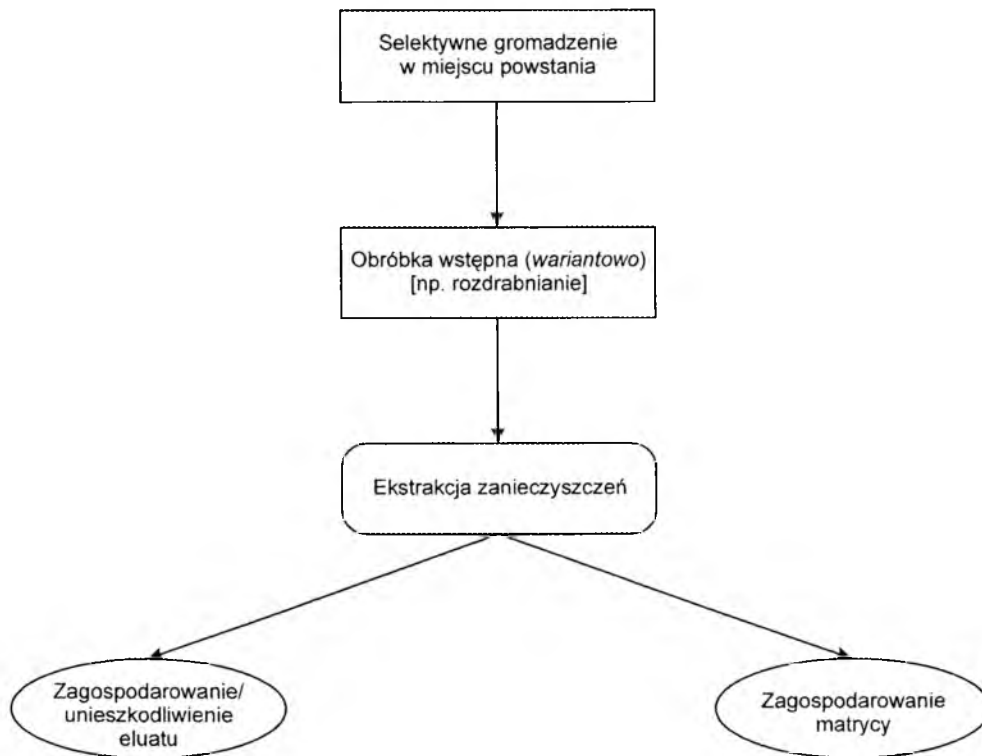
W ramach części technologicznej zweryfikowano przyjęte założenia technologiczne m. in. możliwość wykorzystywania procesu ekstrakcji w utylizacji i/lub unieszkodliwianiu wybranych odpadów stałych. Określono podstawy techniczno-technologiczne metody unieszkodliwiania odpadów poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń wraz z zakresem jej stosowania dla wybranych stałych odpadów przemysłowych.

Technologia unieszkodliwiania odpadów bazująca na ekstrakcji zanieczyszczeń powinna uwzględniać sekwencyjne zastosowanie szeregu operacji jednostkowych. Należą do nich:

- *selektywne gromadzenie odpadu w miejscu powstawania* - operacja ta, zgodna z praktyką nowoczesnej gospodarki odpadami, w znaczący sposób ułatwi zaprojektowanie i późniejszą efektywną eksploatację linii technologicznej unieszkodliwiania oraz właściwy dobór parametrów procesu; zmieszanie odpadów o różnych właściwościach może spowodować duże utrudnienia w ich właściwym unieszkodliwianiu, niezależnie od stosowanej technologii, w tym unieszkodliwianiu ekstrakcyjnym,
- *obróbka wstępna* - w zależności od właściwości fizycznych odpadów może wystąpić konieczność przygotowania ich do właściwego procesu unieszkodliwiania; operacje obróbki wstępnej (np. rozdrabnianie, przesiewanie czy separacja wtrąceń metalicznych) mają na celu przygotowanie odpadu do procesu unieszkodliwiania w tym m. in. ułatwienie kontaktu rozpuszczalnika z substancją ekstrahowaną (umożliwiający przyspieszenie i lepszą efektywność procesu),
- *właściwe unieszkodliwianie ekstrakcyjne* – operacja prowadzona w odpowiednio dobranych (dostosowanych do specyfiki odpadu) urządzeniach np. zbiorniki, nacze, kolumny do (współprądowego lub przeciwproudowego) przemywania, kolumny filtracyjne etc.; właściwe ustalenie parametrów technologicznych prowadzenia procesu ekstrakcji jest zagadnieniem kluczowym, wymagającym każdorazowo (dla danego typu odpadów) przeprowadzenia badań w skali laboratoryjnej oraz półtechnicznej,
- *zagoszczędowanie / unieszkodliwienie wód technologicznych* – zasadą powinno być zamykanie obiegów wody technologicznej, a przez to minimalizacja ilości ścieków wymagających oczyszczania (specyfika technologii ekstrakcyjnego unieszkodliwiania odpadów pozwala na odpowiednie dobranie ilości wody przemywającej stosowanej w pierwszym intensywnym etapie procesu i skierowanie jej do oczyszczania oraz zamknięcie obiegu wody technologicznej dla drugiego ekstensywnego etapu); do charakterystyki odpadu i ekstrahowanych zanieczyszczeń należy dobrać technologię oczyszczania wód technologicznych,
- *zagoszczędowanie unieszkodliwionej matrycy* - w zależności od właściwości matrycy należy dobrać kierunek i sposób jej gospodarczego wykorzystania

(lub w ograniczonych przypadkach bezpiecznego unieszkodliwiania poprzez składowanie).

Ogólne założenia technologiczne ekstrakcyjnego procesu unieszkodliwiania przedstawiono na poniższym schemacie.



Rysunek 13 Schemat zintegrowanego procesu unieszkodliwiania odpadów przy wykorzystaniu procesu ekstrakcji

4.1. Koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i utylizacji odpadów fosfogipsu

Celem tej części pracy jest przedstawienie, w oparciu o przeprowadzone badania, koncepcji technologii ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i gospodarczego wykorzystania odpadów fosfogipsu.

4.1.1. Wprowadzenie

Gospodarka światowa zużywa ogromne ilości kwasu fosforowego, głównie do produkcji skoncentrowanych nawozów fosforowych - nawozów kompleksowych N P, NPK oraz superfosfatu potrójnego, niezbędnych do osiągania wysokich plonów w rolnictwie. Mniejsze lecz również znaczne ilości kwasu fosforowego zużywane są do produkcji fosforanów dla potrzeb chemii gospodarczej i środków czystości. W skali światowej potrzeby na kwas fosforowy w przeliczeniu na P_2O_5 wynoszą ok. 27 ml ton na rok, z tego ok. 24,5 ml ton P_2O_5

do produkcji nawozów i ok. 2,5 ml ton na inne cele, głównie do produkcji proszków do prania i innych środków czystości.

Kwas fosforowy otrzymuje się prawie wyłącznie metodą ekstrakcyjną poprzez bezpośrednie działanie kwasem siarkowym na zmielony surowiec fosforowy¹⁹. W procesie produkcji jon wapniowy zostaje związany w postaci trudno rozpuszczalnego uwodnionego siarczanu wapnia²⁰ (gipsu) i odfiltrowany, a otrzymany kwas fosforowy jest kierowany do dalszego przerobu. Odfiltrowany w procesie gips, dla odróżnienia od gipsu naturalnego występującego w przyrodzie, zwany *fosfogipsem* jest nieuniknionym odpadem technologicznym, który musi być usunięty z produkcji.

Jednostkowa ilość powstającego fosfogipsu jest bardzo duża, nieporównywalna z ilościami odpadów powstających w innych procesach produkcyjnych, ponieważ wynosi średnio około 5,5 ton na 1 tonę P₂O₅ w kwasie fosforowym, co jest między innymi wynikiem wysokiej zawartości wody całkowitej (fizycznej i związanej) w fosfogipsie (do 40%). W skali światowej powstaje około 150 ml ton fosfogipsu na rok. W Polsce [GUS, 1997-2000] powstaje 2,1-2,6 mln. ton/rok odpadu. Ilość zgromadzonego na składowiskach zakładowych fosfogipsu w roku 1975 wynosiła ponad 10 mln ton, w roku 1990 około 80 mln ton, w roku 1997 około 67 mln ton, a w roku 1999 około 60 mln ton.

4.1.2. Koncepcja technologiczna unieszkodliwiania i utylizacji fosfogipsu

Wykorzystanie fosfogipsu jako materiału wyjściowego w przemyśle gipsowym (do wytwarzania spoiw i elementów budowlanych) jest jednym z bardziej racjonalnych sposobów jego utylizacji. Zagadnieniem takiego zużytkowania odpadów interesowano się od wielu lat, jednak szczególnie aktualne stało się ono ostatnio, gdy z jednej strony zwiększyło się zapotrzebowanie na spoiwa i elementy budowlane, a z drugiej strony - w związku ze znacznym rozwojem przemysłu nawozów sztucznych, bardzo wzrosła ilość odpadów fosfogipsowych.

Założenia wyjściowe

Koncepcja technologiczna została opracowana na przykładzie Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych, które w wyniku procesu technologicznego wytwarzają ok. 2000 t/dobę odpadów fosfogipsowych o następującym składzie chemicznym:

– Wilgotność	34,00%
– części nierozpuszczalne w HCl	0,25%
– siarczany (SO ₄ ²⁻)	39,61%
– fosforany (PO ₄ ³⁻)	1,05%

¹⁹ surowcem do produkcji kwasu fosforowego są mineralne surowce fosforowe: fosforyty i apatyty, zawierają one ten sam składnik podstawowy - fosforan wapnia Ca₃(P₀₄)₂, różnią się natomiast pochodzeniem (apatyty są pochodzenia wulkanicznego, a fosforyty osadowego) oraz strukturą krystalograficzną i zawartością zanieczyszczeń.

²⁰ Stopień uwodnienia siarczanu wapnia zależy od przyjętej metody produkcji, a w szczególności od temperatury w końcowym stadium procesu, stężenia P₂O₅ oraz SO₄²⁻ w roztworze.

– wapń (Ca^{2+})	17,46%
– pozostałe składniki	7,63%

Koncepcja technologiczna

Założono, że całość odpadów będzie poddana unieszkodliwianiu i utylizacji zgodnie z metodą technologiczną opracowaną w niniejszej pracy.

Proponowany proces unieszkodliwiania i utylizacji (produkcja spoiwa) odpadów fosfogipsu obejmuje dwa etapy:

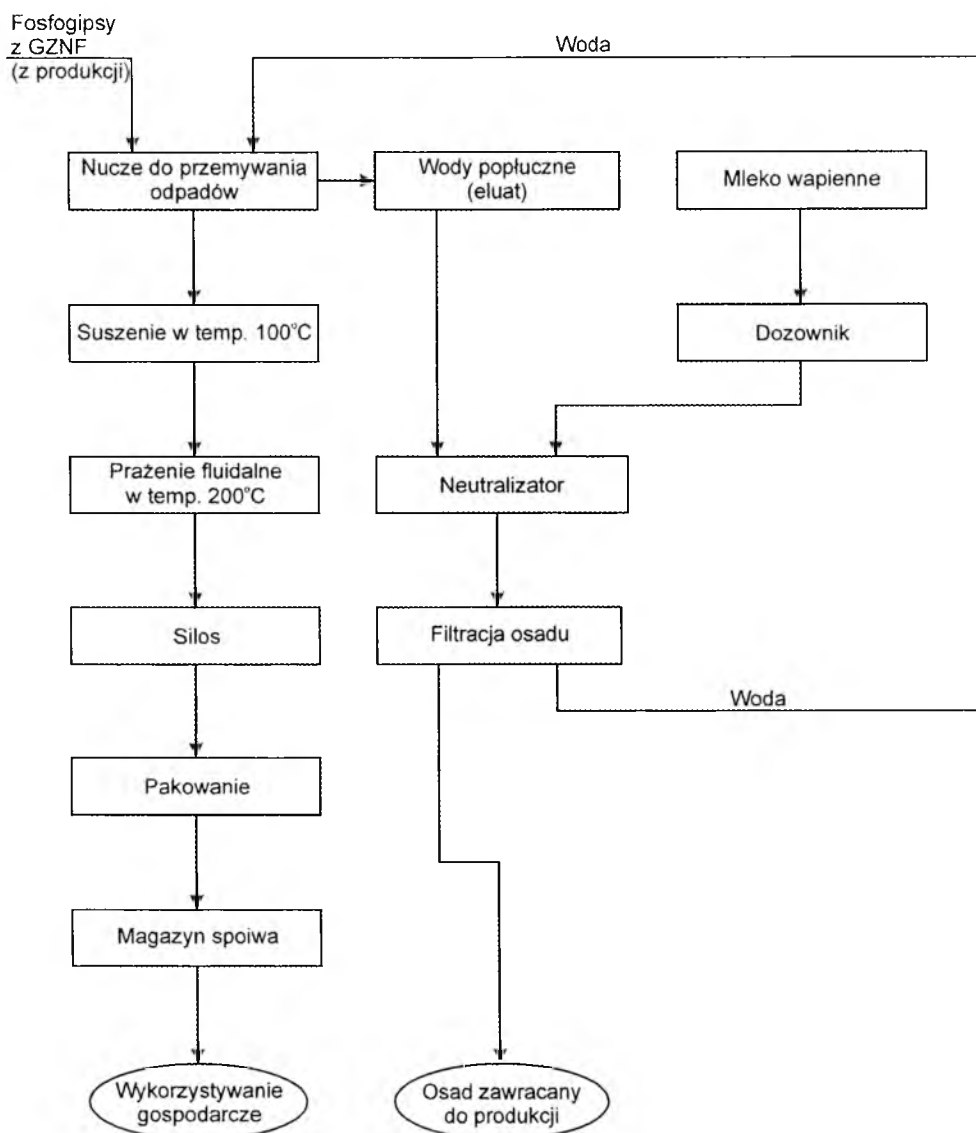
- I. etap - przygotowanie odpadu poprzez jego unieszkodliwienie ekstrakcyjne (instalacja oczyszczania fosfogipsu, uzupełniona stacją neutralizacji i oczyszczania ścieków),
- II. etap - obróbka termiczna unieszkodliwionego fosfogipsu (instalacja obróbki termicznej oczyszczonych odpadów celem wytworzenia spoiwa).

Przeróbka fosfogipsu na spoiwo gipsowe polegać będzie na przemywaniu odpadu wodą, a następnie na przeprowadzeniu zawartego w nim dwuwodnego siarczanu wapnia w półhydrat poprzez suszenie i prażenie. Technologia produkcji spoiwa z fosfogipsu wymagać będzie zastosowania następujących operacji jednostkowych:

- Unieszkodliwianie ekstrakcyjne – przemywanie odpadu
- Suszenie
- Prażenie
- Pakowanie
- Przygotowanie 10% mleka wapiennego
- Neutralizacja
- Filtracja

Schemat blokowy proponowanej metody przedstawiono na rysunku 14.

Pierwszą fazą procesu będzie *przemywanie fosfogipsu* wodą. Prowadzić ma ono do technicznie uzasadnionego wymycia jonów fosforanowych oraz kwasów. Jony fosforanowe są szczególnie niepożądane, gdyż powodują znaczące pogorszenie jakości otrzymanego z odpadu spoiwa gipsowego. Proponuje się prowadzenie wymywania polegającego na powolnym, grawitacyjnym przepływie wody przez złożę fosfogipsu o wysokości ok. 2 m. Na podstawie wyników prowadzonych badań przyjęto czas wymywania 2 doby. Wypłukiwane będą w ten sposób zanieczyszczenia zaadsorbowane na powierzchni kryształów dwuhydratu, które są rozpuszczalne w wodzie. Analizując wyniki przeprowadzonych w ramach pracy badań, przewiduje się wymywanie w procesie technologicznym unieszkodliwiania fosfogipsu 90 % zawartych w materiale wyjściowym jonów fosforanowych. Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń przyjęto zużycie wody do procesu technologicznego wymywania na poziomie 0,175 kg H_2O na 1 kg fosfogipsu. Przemywanie fosfogipsów kończy się filtrowaniem lub odwirowywaniem zawiesiny fosfogipsowej. Jest to zabieg bardzo istotny z uwagi na ekonomiczność dalszej przeróbki fosfogipsu na spoiwo, gdyż od stopnia zawilgocenia materiału zależy zużycie paliwa. Wilgotny fosfogips z filtrów kierowany będzie w sposób ciągły do działu suszenia i prażenia. Część materiału może być również wykorzystywana do produkcji fosfogipsu granulowanego znajdującego zastosowanie jako dodatek do cementu.



Rysunek 14 Schemat blokowy technologii utylizacji fosfogipsu

Następnym etapem produkcji spojwa będzie *obróbka termiczna* unieszkodliwionego fosfogipsu. Początkowo odpady kierowane będą do przepionowej suszarni bębnowej, gdzie w temperaturze do 100 °C nastąpi suszenie materiału (w miarę wzrostu temperatury usuwana zostanie wilgoć higroskopijna). Wysuszone odpady podawane będą do reaktora fluidalnego, w którym odbywać się będzie prażenie w temperaturze ok. 200 °C (nastąpi tu odwodnienie fosfogipsu do półhydratu)²¹. Uzyskiwany półhydrat, w zależności od dalszego przeznaczenia, może być poddawany mieleniu ewentualnie z odpowiednim dodatkami oraz przesiewaniu.

Otrzymany produkt przekazywany będzie do silosu, gdzie nastąpi oziębianie materiału. Silos sprzężony będzie z urządzeniem odważającym i pakowarką (pakującą uzyskane spojwo w

²¹ Dla czystego dwuwodnego siarczanu wapnia temperatura przejścia w formę półwodną wynosi ok. 160 °C. w przypadku fosfogipsu zawartość domieszek oraz zróżnicowany pokrój kryształów są przyczyną przesunięcia początku dehydratacji dwuhydratu oraz wyższych z reguły wartości temperatur [Glabisz, 1974; IMBER, 1975].

worki po 50 kg). Opakowane spoiwo budowlane przechowywane będzie do czasu odbioru w magazynie.

Przewiduje się zastosowanie zamkniętego obiegu wody do wmywania jonów fosforanowych. Woda będzie rozdeszczana na odpady za pomocą zraszaczy. Wody, po przemyciu złoża fosfogipsowego umieszczonego w specjalnie skonstruowanej nuczycy²², zanieczyszczone będą jonami fosforanowymi (PO_4^{2-}) i będą miały silnie kwaśny odczyn ($\text{pH} \sim 2$). W związku z powyższym przewiduje się *neutralizację* wód do $\text{pH} \sim 8$ przy zastosowaniu mleka wapiennego. W czasie neutralizacji nastąpi równocześnie wytrącenie zawartych w roztworze jonów fosforanowych w postaci trudno rozpuszczalnego, krystalicznego, osadu fosforanu wapnia $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Pozwoli to na usunięcie fosforanów i zawrócenie ich do procesu produkcyjnego nawozów fosforowych. Natomiast zneutralizowana woda procesowa po odfiltrowaniu osadu zostanie zawrócona do instalacji technologicznej unieszkodliwiania fosfogipsu.

Wariantowo proponuje się zastosowanie technologii polegającej na przemywaniu odpadów fosfogipsowych wodą, a następnie na obróbce termicznej materiału w *autoklawie*, w wyniku czego otrzymywać się będzie α -półhydrat. Podczas gdy samo przemywanie odpadów fosfogipsowych pozwala na usunięcie z nich zanieczyszczeń rozpuszczalnych, zastosowana w proponowanej wariantowo metodzie autoklawizacja, umożliwia także częściowe wyeliminowanie domieszek nierozpuszczalnych i to nie tylko zaadsorbowanych na powierzchni kryształów lecz i wbudowanych izomorficznie w sieć krystaliczną dwuhydratu²³.

Z urządzenia płuczącego przemyty odpad przepompowywany będzie (ewentualnie wraz z dodatkiem substancji warunkujących właściwy pokrój kryształów półhydratu np. ługu posulfitowego) do autoklawu zaopatrzonego w mieszadło. W autoklawie, w efekcie obróbki termicznej pod ciśnieniem, powstawać będzie półwodny siarczan wapniowy. Powstająca zawiesina α -półhydratu po wyjściu z autoklawu będzie kierowana (przez reduktor ciśnienia) do wirówki. W wirówce, w temperaturze $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ zachodzić będzie oddzielenie kryształów półhydratu od cieczy. Półhydrat przemywany będzie gorącą wodą ($80\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$), a następnie suszony w $90\text{ }^\circ\text{C}$ ²⁴ i pakowany w worki lub też, po ewentualnym uzupełnieniu wody zarobowej, wykorzystywany do formowania gotowych elementów.

²² boksy betonowe szczelne, izolowane materiałem chemoodpornym, z podłogą o spadku 2% w kierunku kratki ściekowej zabezpieczonej (przed kolmatacją) geowłókniną, o pojemności zapewniającej przetrzymanie materiału w warstwie nie przekraczającej 2 m wysokości.

²³ Podczas autoklawizacji w wyniku rozpadu struktury krystalicznej dwuhydratu domieszki te przejdą do roztworu i będą oddzielone od powstającego półhydratu. W ten sposób można uzyskiwać α -półhydrat zawierający P_2O_5 w ilości mniejszej od 0,5% [IMBER, 1975].

²⁴ Utrzymywanie temperatury powyżej $90\text{ }^\circ\text{C}$ zapobiega uwadnianiu półhydratu [IMBER, 1975].

4.2. *Koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i utylizacji odpadów mas rdzeniowych*

W niniejszej części pracy przedstawiono, w oparciu o przeprowadzone badania, koncepcję technologii ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i gospodarczego wykorzystania odpadów mas rdzeniowych, nieprzepalonych, z żywicami syntetycznymi.

4.2.1. Wprowadzenie.

Masy formierskie i rdzeniowe.

Masą formierską nazywa się [Lewandowski, 1991; Chudzikiewicz, Briks, 1977] przerobioną w określony sposób mieszaninę różnych materiałów formierskich dobranych w odpowiedniej proporcji. Są także technologie, w których stosuje się masę formierską jednoskładnikową będącą osnową piaskową, czyli masę bez materiałów wiążących i dodatków. Należy podkreślić, że masa formierska jest tym lepsza, im mniej zawiera materiału wiążącego (i to zarówno pod względem technologicznym jak i pod względem ochrony środowiska, gdyż materiały wiążące i dodatki są głównym źródłem zanieczyszczeń środowiska naturalnego).

Do głównych materiałów formierskich zalicza się *piaski formierskie* - są to sypkie skały osadowe zawierające 65% osnowy piaskowej (głównie ziarna kwarcu o rozmiarach 0,02-3,2 mm) i 35% lepiszcza naturalnego (ziarna materiałów ilastych o wymiarach <0,02mm). Piaski formierskie stosowane do wykonywania form i rdzeni na odlewy stalowe powinny mieć temperaturę spiekania 1400 °C, a na odlewy żeliwne 1350 °C.

Do pomocniczych materiałów formierskich zalicza się *spoiwa*, które są materiałami wiążącymi ziarna osnowy piaskowej. W zależności od sposobu wiązania rozróżnia się spoiwa wiążące w wyniku wysychania (odwodnienia), krzepnięcia oraz wiążące chemicznie (m. in żywice chemoutwardzalne, które w temperaturze pokojowej, pod wpływem utwardzacza przechodzą w stan stały; w odlewnictwie szczególnie do wytwarzania mas rdzeniarskich zastosowanie znalazły: żywice mocznikowo-formaldedehydowe, żywice fenolowo-formaldedehydowe i żywice furfurylowe oraz szkło wodne (wodny roztwór mieszaniny krzemianu sodu $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ lub krzemianu potasu $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$).

Definicja masy formierskiej wskazuje, że sporządzenie masy wymaga zrealizowania dwóch czynności: dobrania w odpowiedniej proporcji składników o wymaganej jakości oraz zmieszanie tych składników ze sobą. Dobór jakościowy i ilościowy składników zależy przede wszystkim od:

- rodzaju i gatunku odlewanego stopu,
- masy, grubości i kształtu odlewu,
- wymaganej dokładności wymiarowej oraz gładkości powierzchni,
- metody wykonania formy czy rdzenia.

Zmieszanie składników powinno być wykonane tak, aby pozwoliło na optymalne wykorzystanie podstawowych właściwości komponentów masy i zapewniło uzyskanie masy

o założonych właściwościach. W ogólnym ujęciu mieszanie ma na celu ujednoczenie składu masy.

Masy ze szkłem wodnym.

Podstawowym składnikiem tych mas jest piasek kwarcowy, który stanowi osnowę, spoiwem jest zaś wodny roztwór szkła rozpuszczalnego. Do najczęściej stosowanych przy wyrobie form i rdzeni można zaliczyć:

Masy sypkie utwardzane chemicznie za pomocą CO₂ - utwardzanie masy uzyskuje się przez wprowadzenie do niej CO₂ i usunięcie nadmiaru wody.

Masy sypkie i ciekłe samoutwardzalne (tzw. masy SMS) w skład których wchodzi: suchy piasek kwarcowy, szkło wodne, utwardzacz, woda, środki pianotwórcze (dodawane w celu uzyskania ciekłości masy przy małej zawartości wody) oraz dodatek regulujący spienianie.

Masy z żywicami syntetycznymi

Podstawowym składnikiem tych mas jest piasek kwarcowy, który stanowi osnowę. W przypadku mas sporządzanych jako sypkie szybko wiążące spoiwem jest żywica syntetyczna. Masy te zawierają również utwardzacz i wiążą w podwyższonej temperaturze. Stosowane są do wyrobu form i rdzeni. Masy sporządzane jako ciekłe szybko wiążące, zawierają spoiwo organiczne rozpuszczalne w wodzie (żywce syntetyczne furfurylowe, fenolowo-formaldehydowe lub mocznikowo-formaldehydowe) lub substancji powierzchniowo czynnej. Masy te są stosowane głównie do wyrobu rdzeni. Masy z żywicami syntetycznymi mogą być sporządzane w zależności od potrzeb jako: sypkie masy samoutwardzalne, ciekłe samoutwardzalne lub jako sypkie szybko utwardzalne.

Odpady mas formierskich i rdzeniowych

W trakcie każdego procesu produkcji odlewów powstają odpady odlewnicze. Około 80% odpadów odlewniczych stanowią tzw. odpady z mas formiersko-rdzeniowych. Odpady mas formierskich i rdzeniowych w większości przypadków po zastosowaniu odpowiednich procesów technologicznych (rozkruszania, wmywania, wygrzewania) mogą być wykorzystywane gospodarczo [Skalmowski, et. al., 1998-2001; Lewandowski, 1991; Dańko, Lewandowski, 1999]. W odlewniach w których nie stosuje się regeneracji zużytych mas²⁵ trafiają one w całości na składowiska. Oprócz zużytych mas na składowiska trafiają również braki formierskie, rdzeniowe, niewykorzystana masa formierska, masa przywarta do odlewów oraz wszystkie niewykorzystane materiały używane przy tworzeniu odlewów. Przed składowaniem odpady te powinny być poddawane odpowiedniej obróbce (szczególnie masy nieprzepalone) polegającej na :

- usunięciu toksycznych domieszek wchodzących w skład spoiw (np. poprzez wmywanie, zorganizowanie odpływu odcieków, a następnie kierowanie ich do oczyszczalni ścieków) lub
- wypaleniu toksycznych składników w temperaturze 850-1000°C.

²⁵ Znacząca część działających w Polsce zakładów odlewniczych nie prowadzi regeneracji zużytych mas formiersko-rdzeniowych [Górny, Suchy, 1999].

Zgodnie z danymi statystycznymi [GUS, 1999], w 1998 roku na terenie Polski zostało wytworzone ogółem 387,6 tysięcy ton odpadów odlewniczych, gospodarczo wykorzystano 277,3 tysięcy ton, unieszkodliwiono 111 tysięcy ton, składowano na składowiskach własnych i innych 100 tysięcy ton. Na koniec roku 1998 ilość odpadów nagromadzonych na składowiskach własnych wynosiła 7,3 mln. ton.

Wpływ odpadów odlewniczych na środowisko

Odpady odlewnicze, szczególnie masy formierskie i rdzeniowe, są szkodliwe dla środowiska. Szkodliwości te występują na wszystkich etapach procesu produkcyjnego poczynając od transportu materiałów wyjściowych, przygotowywania mas, wybijania i oczyszczania odlewów jak również podczas składowania ich na składowiskach [Skalmowski, et. al., 1998-2001]. Wywożone na składowiska odpady stanowią mieszaninę mas o zróżnicowanym składzie, występujących w różnych ilościach. Komponenty mas formierskich takie jak: piaski, bentonit i glinki ogniotrwałe są obojętne dla środowiska [Lewandowski, 1991; Dańko, Lewandowski, 1999]. Najbardziej szkodliwe dla środowiska są odpady powstające w czasie sporządzania mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami organicznymi – ***odpady nieprzepalone***. Już podczas mieszania składników mogą wydzielać się: formaldehyd, fenol, mocznik, alkohol furfurylowy, które występują w żywicach w wolnej postaci. Mogą wydzielać się także aromatyczne węglowodory znajdujące się w kwasach sulfonowych. W przypadku mas szybko utwardzalnych szkodliwość wynika zarówno ze składników spoiwa (fenol, połączenia fenolowo-izocyjanianowe) jak również stosowanych utwardzaczy (aminy). Podobnie masy formierskie i rdzeniowe ze spoiwami nieorganicznymi zawierające takie dodatki jak: pył węglowy, CO₂, karbid, estry gliceryny, NaOH czy kwas ortofosforowy stanowią zagrożenie dla środowiska.

W wyniku procesów technologicznych (zalewanie form ciekłym metalem) następuje znaczna redukcja szkodliwych substancji i powstają ***odpady przepalone*** w postaci tzw. zużytych mas formierskich i rdzeniowych. Skład odpadów przepalonych zależy nie tylko od rodzaju masy, ale od stopnia ich przegrzania w wyniku oddziaływania ciepła metalu wlewanego do formy. Wskutek przepływu ciepła składniki mas formierskich i rdzeniowych zwłaszcza w warstwach przylegających do odlewu mogą ulegać odparowaniu, pirolizie, spalaniu lub skoksowaniu. Procesy te mają wpływ na częściową redukcję zawartości w odpadzie substancji szkodliwych dla środowiska.

Zanieczyszczenia zawarte w wywożonych na składowiska odpadach mas formierskich i rdzeniowych mogą być emitowane do atmosfery oraz wyplukiwane pod działaniem opadów atmosferycznych stanowiąc potencjalne zagrożenie dla środowiska wodno-gruntowego. Również odpady z procesu regeneracji, szczególnie mechanicznej (tzn. pozostały po odzyskaniu osnowy kwarcowej materiał wiążący), w razie składowania na składowisku odpadów są szkodliwe dla środowiska.

Unieszkodliwianie i wykorzystanie odpadów odlewniczych

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z 2 lipca 1998 roku w sprawie odpadów, które powinny być wykorzystane w celach przemysłowych oraz warunków, jakie muszą być spełnione przy ich wykorzystaniu (Dz. U.Nr 90, poz. 573) odpady:

- rdzenie i formy odlewnicze zawierające spoiwa organiczne uszkodzone przed procesem odlewania (10 09 01 oraz 10 09 02),
- inne zużyte rdzenie i formy odlewnicze (10 09 05)

powinny być wykorzystane w celach przemysłowych.

I. *Regeneracja mas formierskich i rdzeniowych* ma na celu odzyskanie ze zużytej masy składników o właściwościach możliwie najbardziej zbliżonych do właściwości wyjściowych składników masy. Obecnie odzyskuje się tylko osnowę piaskową, której zawartość w masie zwykle wynosi powyżej 90%. Próby odzyskiwania pozostałych składników (np. szkła wodnego) nie znalazły dotychczas zastosowania przemysłowego [Dańko, Lewandowski, 1999; Pezarski, et. al., 1997; Dańko, Łucarz, 1994;].

Proces regeneracji, w wyniku którego odzyskuje się osnowę piaskową polega na [Górny, 1998; Lewandowski, et. al., 1996; Lewandowski, 1991]:

- usunięciu zanieczyszczeń mechanicznych (głównie wtrąceń metalowych),
- usunięciu warstewki materiału wiążącego z powierzchni ziaren osnowy piaskowej,
- usunięciu oddzielonego od ziaren osnowy materiału wiążącego oraz pyłu startego w zużytej masie,
- wyodrębnienie ziaren regeneratu o określonej wielkości i jednorodności.

Istotnym elementem przygotowania zużytej masy do właściwej regeneracji jest usunięcie wtrąceń metalowych. Składniki mające właściwości ferromagnetyczne są usuwane za pomocą separatorów elektromagnetycznych z rozdrobnionej masy.

Właściwa regeneracja jest wykonywana przy użyciu różnych urządzeń, zależnych od metody regeneracji:

Metoda mechaniczna, w której najczęściej stosowane są maszyny umożliwiające mielenie, ścieranie lub uderzanie ziaren masy. Procesy te mają na celu usunięcie z powierzchni ziaren osnowy piaskowej warstewki materiału wiążącego.

Metoda pneumatyczna, będąca szczególnym przypadkiem regeneracji mechanicznej, w której usuwanie warstewki materiału wiążącego następuje w wyniku zderzania się i ocierania ziaren masy w strumieniu powietrza (współprądowo). Zwykle stosuje się układ kilkustopniowy. Zużyta masę o większej wilgotności należy podsuszyć tak, aby wilgotność nie przekraczała 0,5-1,0%.

Metoda termiczna w której zasadnicze usuwanie materiału wiążącego odbywa się przede wszystkim przez spalanie lub rozkład termiczny (spoiwa organicznego). Temperatura w regeneratorsze, w którym odbywa się proces zawiera się zwykle w przedziale 700 – 900°C. Stosowana są niekiedy niższe temperatury (150 – 500°C np. dla mas z żywicami furfurylowymi lub ze szkłem wodnym). Z punktu widzenia ponownego wykorzystania osnowy kwarcowej najkorzystniejsze byłoby ogrzanie do żądanej temperatury tylko warstewki materiału wiążącego (bez nagrzania ziaren osnowy piaskowej).

Metoda regeneracji mokrej polega na tym, że mieszaninę rozdrobnionej masy i wody (pulpa) poddaje się operacji ocierająco–płuczającej. Zazwyczaj realizuje się te procesy w urządzeniach (ziarna masy ocierają się o powierzchnię elementów wytwarzających ruch i o siebie). Powoduje to nie tylko usunięcie z powierzchni ziaren osnowy materiałów rozpuszczalnych w wodzie, lecz także zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie.

Metoda kombinowana, pozwala na wykorzystanie zalet poszczególnych, wchodzących w skład kombinowanego procesu, metod regeneracji, uzyskanie regeneratu o lepszych własnościach, racjonalne regenerowanie zużytych mieszanin mas (składających się z różnych materiałów). Najczęściej kojarzy się metodę termiczną z pozostałymi metodami regeneracji. Równocześnie, coraz częściej, wprowadza się elastyczne w zakresie wykorzystania metod

układy technologiczne, które uzależnione są od składu regenerowanej masy oraz od wymagań jakie stawiane są materiałom po regeneracji.

Końcowa obróbka przy procesach regeneracji zużytych mas formierskich i rdzeniowych obejmuje: odpylanie, klasyfikację i chłodzenie.

II. Wykorzystanie gospodarcze odpadów mas formierskich i rdzeniowych

Drogownictwo - Wysoka zawartość piasku kwarcowego (o korzystnym uziarnieniu) w odpadowych masach formierskich i rdzeniowych, a także inne cechy tego materiału stwarzają możliwość jego wykorzystania w drogownictwie. Ten sposób zagospodarowania odpadowych mas jest dość szeroko praktykowany. Masy odwałowe (zużyte masy formierskie i rdzeniowe po procesie wypalania) najczęściej wykorzystywane są do utwardzania nawierzchni dróg lokalnych. Zużyte masy formierskie i rdzeniowe można wykorzystać również do wytwarzania mas bitumicznych, gdyż w procesie produkcyjnym (przy ogrzewaniu) część szkodliwych domieszek (np. z mas o lepiszczu fenolowym) ulega wypaleniu, a pozostała część otoczona lepiszczem asfaltowym zostaje odizolowana od otoczenia. Nie zachodzi przy tym potrzeba wprowadzania żadnych zmian w procesie produkcji mas bitumicznych, a otrzymane wyroby wykazują identyczne właściwości jak masy zawierające piasek kwarcowy (ponadto koszt produkcji jest z oczywistych względów niższy).

Produkcja betonu i zapraw – kolejnym kierunkiem zagospodarowania odpadowych mas formierskich i rdzeniowych jest wykorzystanie ich jako kruszywa drobnoziarnistego do produkcji betonów i zapraw cementowych. Duży wpływ na wytrzymałość betonu ma proporcja składnika drobnego (0,1-0,8 mm) do grubego (0,8-3,0 mm) w kruszywie drobnoziarnistym [Skalmowski W., 1973]. Przy właściwym doborze składników drobnych oraz odpowiedniej ich czystości, możliwe jest obniżenie zużycia cementu od 2 do 60 kg na 1m³ masy betonowej.

Produkcja materiałów budowlanych:

Tworzywa silikatowe (wapienno-piaskowe) wykorzystywane są na szeroką skalę w Polsce i w innych krajach do wyrobu różnych typów cegieł (cegły pełne, drażone), bloków wapienno-piaskowych, płyty wielkowymiarowych i okładziny [Skalmowski W., 1973]. Istotą procesu wytwarzania tych wyrobów jest nawilżanie mieszaniny wapna i piasku (który może być powodzeniem zastąpiony przez odpadowe masy formierskie i rdzeniowe), zgaszenie masy tj. zhydratyzowanie wapna w masie oraz sprasowanie jej i autoklawizację w parze wodnej. Do produkcji podstawowych wyrobów silikatowych jakimi są cegły, stosuje się mieszankę wapienno-piaskową o składzie 90-92% piasku kwarcowego i 5-8% wapna. Do produkcji wielkowymiarowych elementów silikatowych oprócz wymienionych wyżej surowców stosuje się dodatek szkła wodnego.

W procesach produkcji *wyrobów ceramicznych*, a zwłaszcza ceramiki budowlanej wykorzystuje się jako surowce schudzające obok piasków kwarcowych różne piaski odpadowe (np. piaski i mułki otrzymany przy eksploatacji i wzbogacaniu surowców dla przemysłu szklarskiego [Skalmowski W., 1973]). Skład granulometryczny odpadowych mas formierskich i rdzeniowych kwalifikuje je do wykorzystania w produkcji ceramiki budowlanej, zwłaszcza, że w procesach wypalania wyrobów ceramicznych zostaje zlikwidowane zagrożenie substancjami organicznymi zawartymi w odpadach.

Produkcja wełny mineralnej - Masa odlewnicza bogata w krzemionkę (około 90%) może stanowić jeden z surowców do wytwarzania wełny mineralnej. Technologia produkcji wymaga brykietowania zużytej masy, gdyż w przypadku wprowadzania jej w postaci rozdrobnionej następuje jej wydmuchiwanie z pieca.

4.2.2. Opis odpadów.

Odpady mas formierskich i rdzeniowych stanowią 80% ogólnej ilości odpadów powstających na terenie przemysłowych odlewni metali.

Nazwa odpadu: *nieprzepalone masy rdzeniowe (tzw. masy rdzeniowe surowe) wykonane na bazie żywicy F-130* - odpad ten sklasyfikowany jest [RMOŚZNiL, 1997]:

- w przypadku odlewni żelaza pod pozycją 10 09 01 - rdzenie i formy odlewnicze zawierające spoiwa organiczne uszkodzone przed procesem odlewania,
- w przypadku odlewni metali nieżelaznych pod pozycją 10 10 01 - rdzenie i formy odlewnicze zawierające spoiwa organiczne uszkodzone przed procesem odlewania,

przedmiotowe odpady nie są zaliczone do odpadów niebezpiecznych.

Poniżej zostały przedstawione wyniki badań fizyko-chemicznych, wyciągów wodnych z odpadów oraz uproszczone badania samych odpadowych mas rdzeniowych zawierające spoiwa organiczne (na bazie żywicy F-130) powstających w Odlewni „Stalchemak” [Skalmowski, Wolska, 1996]. Dla porównania podano wyniki badań dla odpadów rdzeniarskich nieprzepalonych (surowych) i przepalonych (po procesie odlewania).

Tabela 36 Uproszczone badania odpadów z Odlewni „Stalchemak”.

Wskaźnik	Jednostka	Masy rdzeniowe	
		surowe	przepalone
Zawartość składników lotnych w temperaturze 105° (wilgotność)	%	0,84	0,86
Straty prażenia w temperaturze 800°	%	1,23	1,09

Tabela 37 Wyniki badań fizyko-chemicznych wyciągów wodnych z odpadów Odlewni „Stalchemak”.

Wskaźnik	Jednostka	Masy rdzeniowe	
		surowe	przepalone
pH	pH	2,8	6,8
Zasadowość	mval/dm ³	-	-
Kwasowość	mval/dm ³	2,1	0,3
ChZT	mgO ₂ /dm ³	78,2	32,0
Sucha pozostałość	mg/dm ³	1346	798
Straty prażenia	%	18,0	11,3
Zawartość chlorków	mgCl/dm ³	9,9	5,6
Zawartość siarczanów	mgSO ₄ /dm ³	47,2	37,8
Zawartość fenolu	mg/dm ³	0,22	0,002
Zawartość formaliny	mg/dm ³	0,28	0,52
Zawartość cyjanków ogólna	mgCN/dm ³	0,000	0,000
Zawartość żelaza ogólna	mgFe/dm ³	0,30	0,05
Zawartość chromu ogólna	mgCr/dm ³	n.w.	n.w.
Zawartość cynku	mgZn/dm ³	n.w.	n.w.
Zawartość ołowiu	mgPb/dm ³	n.w.	n.w.

4.2.3. Koncepcja technologiczna unieszkodliwiania i utylizacji odpadów mas rdzeniowych nieprzepalonych z żywicami syntetycznymi.

Założenia wyjściowe

Koncepcja technologiczna została opracowana na przykładzie Odlewni Staliwa „Stalchemak”²⁶ w Siedlcach, która w wyniku procesu technologicznego wytwarza rocznie następujące ilości odpadów mas formierskich i rdzeniowych:

- 1) Masy czarne – klasyczne, syntetyczne - 10 000 ton,
- 2) Masy białe (na bazie szkła wodnego) SMS - 3 400 ton,
- 3) Masy rdzeniowe - 70 ton
w tym masy rdzeniowe nieprzepalone (surowe) – ok. 8 ton
(stanowią one 0,06 % strumienia powstających w Odlewni odpadów przemysłowych)

²⁶ Odlewnia Staliwa „Stalchemak” powstała w latach 1972-1975. Jest to zakład wyspecjalizowany w produkcji i obróbce mechanicznej odlewów ze staliwa węglowego, niskostopowego i wysoko stopowego, żeliwa sferoidalnego oraz żeliwa szarego o ciężarze jednostkowym od 5 do 5000 kg.

Charakterystyka technologiczna odpadów formiersko-rdzeniarskich.

Masy czarne.

Skład surowych mas czarnych jest następujący:

- 94 % stanowi piasek kwarcowy,
- 6 % stanowi bentonit,
- 0,5 % stanowi dekstryna (w przeliczeniu na wyżej wymienione dwa składniki).

Masy te służą do wykonywania form odlewniczych. Po wybiciu form na kratkach wstrząsowych, odpady są kierowane do zbiornika magazynowego. Zużyte masy w 80 % zwraca się do obiegu, służą one do przygotowania masy wypełniającej. Pozostałą część po czterokrotnym cyklu obiegowym wywozi się z Zakładu i wykorzystuje się jako izolacyjną warstwę pośrednią na składowisku odpadów komunalnych dla miasta Siedlce w Woli Suchożebrskiej [Manczarski, 1996]. Materiał odpadowy jest praktycznie obojętny dla środowiska, gdyż w swoim składzie nie zawiera substancji toksycznych i rozpuszczalnych w wodzie. Piasek kwarcowy o ściśle określonej granulacji oraz bentonit są naturalnymi surowcami mineralnymi, występującymi w formie złóż w środowisku naturalnym. Składnik wiążący tych mas dekstryna jest produktem otrzymywanym z surowców naturalnych tzn. skrobi ziemniaczanej i stanowi zmodyfikowane cząsteczki wielocukrów. Dekstryna w procesach odlewniczych w wyniku działania wysokiej temperatury ulega zwęgleniu co powoduje, że masy mają ciemny kolor i nazywane są czarnymi.

Masy SMS.

Skład masy jest następujący:

- 94 % stanowi piasek kwarcowy,
- 6 % stanowi szkło wodne.

Z mas tych wykonuje się formy odlewnicze. Po wybiciu form odlewniczych na kratkach wstrząsowych, materiał odpadowy kierowany jest do zbiornika magazynowego, a następnie wywożony z Zakładu i wykorzystywany jako izolacyjna warstwa pośrednia na składowisku odpadów komunalnych dla miasta Siedlce w Woli Suchożebrskiej. Odpad złożony jest z substancji mineralnych piasku kwarcowego oraz krzemianu sodu. Krzemian sodu w wysokiej temperaturze ulega rozkładowi i przechodzi w postać tlenkową tzn. w tlenek krzemu (SiO_2) i tlenek sodu (Na_2O). Tlenek sodu w trakcie składowania reaguje z wodą opadową, infiltrującą przez złożę odpadów, tworząc wodorotlenek sodu (powodujący zwiększenie pH oraz zasadowość roztworów wodnych).

Masy rdzeniowe zużyte i surowe.

Skład mas do wykonania rdzeni jest następujący:

- 97 % stanowi piasek kwarcowy,
- 1,6 % stanowi żywica F-130,
- 1,4 % stanowi utwardzacz Akadur.

Substancje organiczne zawarte w rdzeniach w procesach odlewniczych pod wpływem wysokiej temperatury ulegają zwęgleniu (odpady tzw. mas „zużytych”). Żle wymodelowane lub uszkodzone rdzenie, a także resztki niewykorzystanej masy są usuwane z Zakładu jako odpady tzw. mas „surowych” (nieprzepalonych).

Żywica F-130 zawarta w masie ma złożony skład chemiczny. Zgodnie z normą zakładową Zakładu Tworzyw Sztucznych „ERG” w Pustkowie (ZN-89, MP/TS-2237), żywica ta jest otrzymywana w wyniku kondensacji fenolu z formaldehydem w środowisku alkaicznym,

rozcieńczana alkoholem etylowym i modyfikowana alkoholem furfurylowym. Składniki żywicy F-130 mają właściwości toksyczne i są rozpuszczalne w wodzie, mogą być zatem wmywane przez opady atmosferyczne i stanowić zagrożenie dla środowiska. W trakcie procesów odlewniczych (w wysokiej temperaturze) składniki żywicy mogą się dostawać do powietrza atmosferycznego i powodować pogorszenie warunków BHP w halach technologicznych. Żywice te mogą również ulec zwęgleniu i spaleniu, a wtedy występują w odpadzie jedynie w szczątkowym stężeniu. Inną możliwością jest pełny rozkład termiczny żywicy i jej składników.

W skład utwardzacza Akadur, zgodnie z warunkami technicznymi (WT-105/86) opracowanymi w Zakładach Chemicznych „Organika-Azoty” w Jaworznie, wchodzi głównie kwasy sulfonowe stanowiące 60% masy (w przeliczeniu na kwas toluenosulfonowy) oraz kwas siarkowy i woda. Dla środowiska szczególnie niekorzystne są kwasy sulfonowe w tym kwas p-toluenosulfonowy. W wysokiej temperaturze kwas ten ulega zwęgleniu, natomiast z odpadów surowych, nieprzepalonych może się wmywać.

Z przedstawionej powyżej charakterystyki odpadów formiersko-rdzeniarskich powstających w Odlewni „Stalchemak” jednoznacznie wynika, że szczególne zagrożenie dla środowiska stanowi stosunkowo niewielka ilość mas rdzeniowych surowych, z których do środowiska glebowego i wód podziemnych (w przypadku składowania bez zabezpieczenia) wmywać się mogą substancje organiczne takie jak: fenol, formaldehyd, alkohol furfurylowy oraz kwas p-toluenosulfonowy. Dla odpadu tego, w oparciu o przeprowadzone badania, opracowana została koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i gospodarczego wykorzystania (utylicacji).

Koncepcja technologiczna

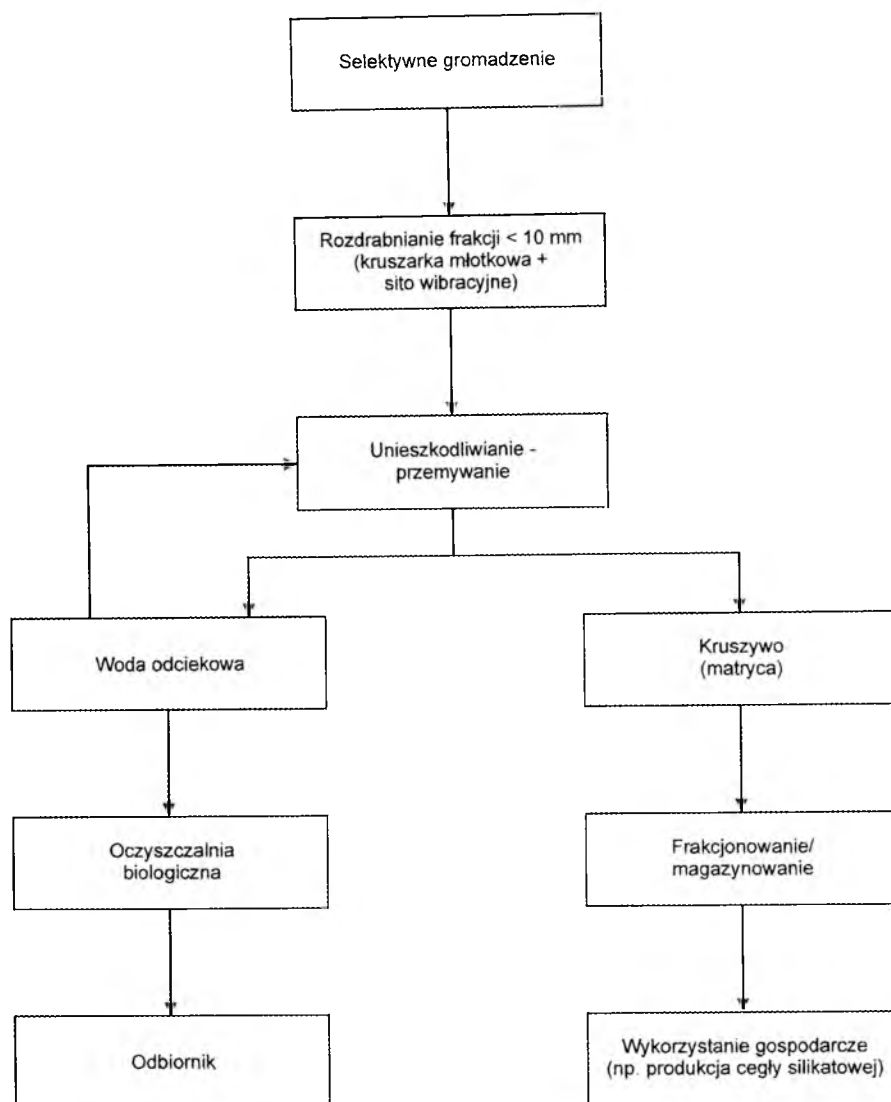
Odpady mas rdzeniowych surowych stanowią największe zagrożenie dla środowiska ze wszystkich rodzajów odpadów technologicznych powstających w Odlewni „Stalchemak”. Odpady te powinny być selektywnie gromadzone, a następnie rozdrobnione i unieszkodliwione przed wykorzystaniem gospodarczym.

Założono, że całość odpadu będzie poddana unieszkodliwianiu i utylizacji zgodnie z metodą technologiczną opracowaną w niniejszej pracy.

Proces technologiczny obejmować będzie dwa etapy:

- Etap I - przygotowanie odpadu poprzez jego unieszkodliwienie ekstrakcyjne,
- Etap II – frakcjonowanie i gospodarcze wykorzystanie unieszkodliwionej osnowy kwarcowej.

Schemat blokowy proponowanej metody przedstawiono na rysunku 15.



Rysunek 15 Schemat blokowy technologii unieszkodliwiania odpadów (nieprzepalonych) mas rdzeniowych

Technologia unieszkodliwiania i utylizacji odpadów surowych mas rdzeniowych (odpadów rdzeniarskich) wymagać będzie zastosowania następujących operacji jednostkowych:

- Selektywne gromadzenie
- Rozdrabnianie
- Unieszkodliwianie ekstrakcyjne – przemywanie odpadu
- Frakcjonowanie
- Oczyszczanie biologiczne wód odciekowych

Gospodarkę odpadami z mas odlewniczych należy rozpocząć już w miejscu powstawania tego typu odpadów. Poszczególne strumienie odpadów nie powinny być mieszane, ponieważ utrudnia to właściwe zagospodarowanie odpadów oraz zwiększa zagrożenie środowiska. Skład poszczególnych typów mas odlewniczych różni się, a co z tym związane, odpady tych mas charakteryzują się zróżnicowaną zawartością związków niebezpiecznych dla środowiska takich jak: fenol, formaldehyd, kwasy sulfonowe i inne.

Pierwszą fazą procesu będzie wydzielenie ze strumienia pozostałych odpadów i *selektywne gromadzenie* odpadowych surowych (nieprzepalonych) mas rdzeniowych.

Kolejną operacją będzie obróbka wstępna polegająca na *rozdrabnianiu*. Odpady powinny być rozdrabniane (za pomocą kruszarki młotkowej), do wielkości ziaren osnowy, następnie przesiewane na sicie wibracyjnym o wymiarach oczek ϕ 10mm (pozwoli to na wydzielenie większej nie rozdrobnionej dostatecznie frakcji odpadu, odsiew z sita wibracyjnego, będzie zawracany na kruszarkę młotkową w celu rozdrobnienia do frakcji poniżej 10 mm). Tak rozdrobniony materiał będzie gromadzony w magazynie.

Unieszkodliwienie będzie przeprowadzone poprzez wymywanie zanieczyszczeń chemicznych (przemywanie odpadów wodą). Prowadzić ono będzie do technicznie uzasadnionego wymycia zanieczyszczeń zawartych w odpadzie. Proponuje się prowadzenie wymywania polegającego na powolnym, grawitacyjnym przepływie wody przez złożę odpadów o wysokości ok. 2 m. Odpady będą kierowane do boksów²⁷, gdzie prowadzone będzie (poprzez rozdeszczanie i infiltrację wody) wymywanie zanieczyszczeń. Konstrukcja boksów betonowa, szczelna, izolowana chemoodpornie, z podłogą o spadku 2% w kierunku kratki ściekowej zabezpieczonej przed kolmatacją (np. geowłókniną). Objętość czynna boksów powinna być dostosowana do ilości powstających odpadów i zapewniać retencję na czas prowadzenia procesu przemywania (ca 15 – 21 dni) materiału w warstwie nie przekraczającej 2 m wysokości. Woda powinna być rozdeszczana na odpady znajdujące się w boksie za pomocą zraszaczy. Przemywanie odpadów prowadzone będzie dwu fazowo:

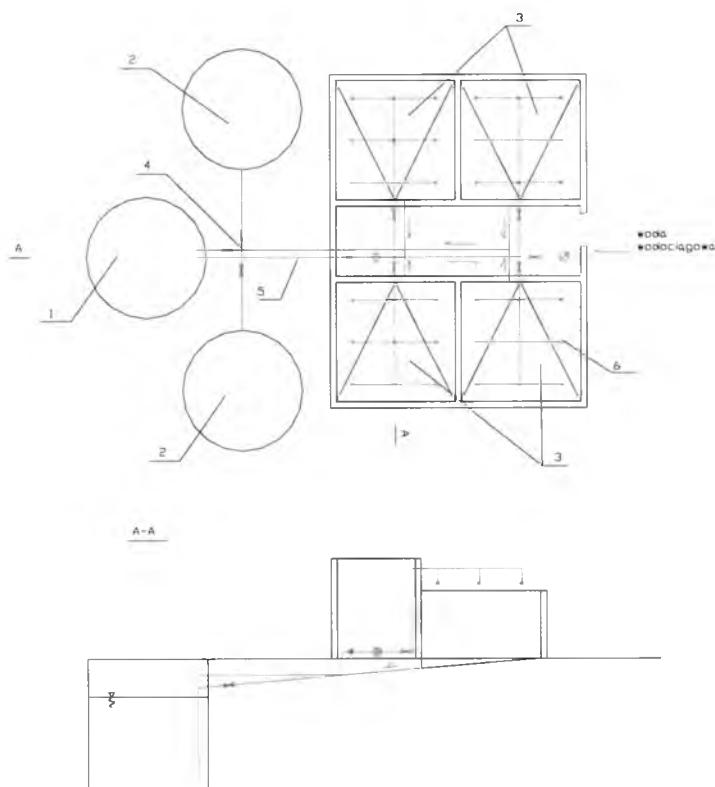
Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych w ramach części doświadczalnej pracy badań, w pierwszej fazie procesu technologicznego unieszkodliwiania odpadowych surowych mas rdzeniowych przewiduje się wymywanie 70 % fenoli zawartych w odpadzie. Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń przyjęto następujące zużycie wody do procesu technologicznego wymywania:

- pierwsza faza będzie polegała na przemyciu złoża odpadów wodą w ilości 1,5 kg H₂O na 1 kg odpadów (co odpowiada usunięciu 70 % zanieczyszczeń), woda odciekowa zostanie skierowana do zbiornika retencyjnego, skąd zostanie podana do zbiornika bezodpływowego zabezpieczonego chemoodpornie. Wody odciekowe ze zbiornika bezodpływowego, będą okresowo wywożone wozami asenizacyjnymi do miejskiej biologiczno-mechanicznej oczyszczalni ścieków.
- druga faza będzie polegała na kilku krotnym przemyciu złoża odpadów wodą w ilości 1 kg H₂O na 1 kg odpadów, zastosowany będzie obieg zamknięty – po infiltracji przez odpady woda odciekowa będzie spływała do zbiornika retencyjnego i ponownie rozdeszczana na odpady, po 14-20 dniach (proces samooczyszczania na złożu odpadów) woda odciekowa zostanie skierowana do ponownego wykorzystania przy przemywaniu kolejnej partii odpadów.

Rozdrobniony i unieszkodliwiony materiał (osnowa kwarcowa) będzie (w miarę potrzeb odbiorców) frakcjonowany i gromadzony w magazynie, stąd załadowywany będzie na pojazdy transportujące do odbiorcy.

Schemat technologiczny stanowiska do unieszkodliwiania odpadowych surowych mas rdzeniowych przedstawiono na rys. 16.

²⁷ Dopuszcza się czasowe gromadzenie nadmiaru powstających odpadów w odpowiednio zabezpieczonym (szczelna, chemoodporna posadzka, zadaszenie uniemożliwiające wymywanie zanieczyszczeń z odpadów etc.



1. - zbiornik retencyjny
2. - zbiorniki bezodpływowe
3. - boksy
4. - instalacja kanalizacyjna – linia czerwona
5. - instalacja wodociągowa – linia zielona
6. - zraszacze

Rysunek 16 Schemat technologiczny stanowiska do unieszkodliwiania odpadowych surowych mas rdzeniowych

Rozdrobnione do cząstek o wielkości poniżej 10 mm i unieszkodliwione odpadowe masy rdzeniowe nieprzegalone stanowią pełnowartościowy materiał budowlany. Proponuje się ich *gospodarcze wykorzystanie* do produkcji cegły silikatowej w cegielni wybudowanej na terenie własnym lub zlokalizowanej w bezpośrednim sąsiedztwie Odlewni „Stalchemak”. Odpowiednia lokalizacja cegielni przyczyni się do optymalizacji kosztów transportu.

Uwzględniając wielkość nakładów inwestycyjnych koniecznych do poniesienia w przypadku budowy nowego zakładu produkującego cegłę wapienno-piaskową sugeruje się nawiązanie kontaktu z wytwórcami cegły silikatowej w najbliższej okolicy i uzgodnienie możliwości zagospodarowania odpadowego surowca w istniejących zakładach. Unieszkodliwione, odpadowe masy rdzeniowe nieprzegalone można wariantowo wykorzystać gospodarczo do w produkcji betonu.

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wiele odpadów, w tym również odpadów niebezpiecznych, zawiera niewielki wagowo udział czynnika powodującego ich szkodliwe, czy niebezpieczne, oddziaływanie na środowisko. Usunięcie tego czynnika minimalizuje lub niekiedy eliminuje zagrożenia środowiskowe, pozwalając na bezpieczne gospodarcze wykorzystanie lub unieszkodliwianie odpadów.

Zastosowanie procesu ekstrakcji w układzie ekstrakcja - utylizacja lub unieszkodliwianie wybranych odpadów stałych było tematem rozprawy doktorskiej.

- ✓ Ciała porowate charakteryzują się bardzo różnorodnymi cechami. Z punktu widzenia omawianych w pracy procesów ekstrakcji jedną z istotnych cech struktury porowatej jest *rozmieszczenie ciała stałego*. Wyróżnia się trzy podstawowe przypadki:
 - *rozmieszczenie błonkowe (warstewkowe,*
 - *rozmieszczenie dyspersyjne,*
 - *substancja ekstrahowana zawarta jest w porach nośnika inertnego, tworzącego złożę.*
- ✓ Przedstawione w pracy zależności opisujące kinetykę ekstrakcji, oparte były na określonych założeniach upraszczających (przede wszystkim związanych z rozmieszczeniem składnika rozpuszczanego w inertnym ośrodku porowatym). W oparciu o te założenia można tworzyć wyidealizowane modele matematycznego opisu kinetyki procesu ekstrakcji.
- ✓ Rzeczywiste rozmieszczenie ekstrahowanego ciała stałego w złożu może znacząco różnić się od struktur modelowych (w określonych przypadkach struktura rzeczywista może łączyć w sobie dwa lub nawet trzy z omawianych modeli). Jeżeli jednak ten inny sposób rozmieszczenia substancji ekstrahowanej jest jednakowy w całym złożu, możliwe jest (po przyjęciu właściwych założeń) opracowanie odpowiadającego mu modelu wymiany masy. W przeciwnym przypadku tworzenie modelu powinno być poprzedzone odpowiednią procedurą. Najpierw należy określić *uogólnione funkcje charakterystyczne*, które z wystarczającą dokładnością będą wyznaczały zdolność złoża do oddawania rozpuszczalnych składników. Następnie wykonuje się odpowiednie badania i dopiero na ich podstawie tworzy model matematyczny opisujący kinetykę procesu.
- ✓ Podstawową wielkością różniącą zależności opisujące kinetykę ekstrakcji jest funkcja N , której charakter jest związany z rozmieszczeniem substancji ekstrahowanej

$$N = - \int_{m_0}^m \frac{dm}{k(m)a(m)}$$
 Funkcja N , jest jednoznacznie określona przez masę m , która po

czasie τ zawarta jest w danym punkcie złoża i jest złożoną funkcją czasu $N = N[m(\tau)]$. Zmiana wartości stężeń wpływa na charakter zależności $m = m(\tau)$; nie wpływa jednak na zależność funkcji $N(m)$, gdyż *jest ona inwariantna w stosunku do zmian stężeń*.

W przypadku złożonego rozmieszczenia substancji ekstrahowanej, którego nie można opisać analitycznie, możliwe jest jedynie doświadczalne wyznaczenie funkcji inwariantnej N i na jej podstawie funkcji charakterystycznej Φ .

- ✓ Analizując przedstawione w pracy zależności, opisujące kinetykę ekstrakcji, można stwierdzić, że niemożliwe jest całkowite wyekstrahowanie substancji rozpuszczalnej. Jest to dość częsty przypadek i może on wynikać z ekranowania pewnej ilości substancji rozpuszczalnej przez inertyny składnik złoża. Z analizy tej wynika również inna znana technologiczna prawidłowość - jeżeli produktem procesu ma być roztwór o dużym stężeniu (a jest to częsty przypadek występujący również w przypadku unieszkodliwiania odpadów), to musi się to odbyć kosztem obniżenia stopnia wyekstrahowania lub kosztem przedłużenia czasu trwania procesu.
- ✓ W ramach realizacji *części doświadczalnej pracy* zaprojektowano i wykonano dwa specjalistyczne stanowiska badawcze nad ekstrakcją zanieczyszczeń z odpadów, umożliwiające prowadzenia badań nad wymianą masy przy różnych strukturach materiału i parametrach zewnętrznych oraz stanowisko do badań technologicznych w warunkach quasi-dynamicznych i dynamicznych.
- ✓ Przeprowadzono szereg (cyklów) eksperymentów w zakresie wpływu temperatury na kinetykę procesu wymywania wybranych wskaźników zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy: sferoidalnej i błonkowym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (odpady formierskie na bazie szkła wodnego), sferoidalnej i dyspersyjnym rozmieszczeniu ekstrahowanego ciała stałego (odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej) oraz symulującej złoża zbudowane z ziaren porowatego nośnika, wypełnionych ekstrahowanym ciałem (odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny). Badania prowadzono dla czterech temperatur czynnika ekstrahującego (5°C, 10°C, 20°C, 30°C).
- ✓ Przebadano również wpływ uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń.
- ✓ Przeprowadzone zostały badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania, w tym także zalecanych przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska (GIOS) oraz Polską Normę (PN), oraz dokonano porównania z badaną w ramach pracy dynamiczną metodyką wymywania (stanowiącą formę infiltracyjnego testu kolumnowego).
- ✓ Badano również wybrane parametry fizyczne charakteryzujące struktury badanych odpadów stałych (powierzchnia właściwa, skład granulometryczny, charakterystyka kształtu i rozmieszczenia substancji ekstrahowanej wraz z wykonaniem zdjęć mikroskopowych).
- ✓ Prowadzono badania nad technologiczną możliwością wymywania zanieczyszczeń z odpadów fosfogipsu jako formy unieszkodliwiania poprzedzającej ich bezpieczne dla środowiska gospodarcze wykorzystanie. Na podstawie tych badań opracowano podstawy technologiczne ekstrakcyjnej metody unieszkodliwiania: odpadów fosfogipsu oraz odpadów rdzeniarskich.
- ✓ Część badawczą zakończono dyskusją wyników eksperymentów. Zweryfikowano przyjęte założenia teoretyczne w szczególności sprawdzono przydatność zastosowania funkcji charakterystycznej oraz funkcji inwariantnej do prognozowania kinetyki procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z wybranych odpadów stałych.
- ✓ *Celem użytkarnym pracy* było określenie możliwości stosowania procesu ekstrakcji jako komplementarnej lub podstawowej technologii utylizacji lub unieszkodliwiania wybranych stałych odpadów przemysłowych. W ramach części technologicznej pracy zweryfikowano przyjęte założenia technologiczne i określono koncepcję techniczno-technologiczną metody unieszkodliwiania poprzez ekstrakcję zanieczyszczeń dla odpadów

rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej oraz odpadów fosfogipsu.

5.1. Część doświadczalna.

- ✓ Wszystkie badane odpady charakteryzowały się bardzo małą wilgotnością. Odpady formierskie i rdzeniarskie cechuje podobna i typowa dla osnowy kwarcowej powierzchnia właściwa (piaski sypkie suche 0,01 – 0,016 m²/g; kwarc sproszkowany 0,425 – 0,556 m²/g). Odpady popiołów z paleniska fluidalnego charakteryzuje stosunkowo wysoka powierzchnia właściwa.
- ✓ *Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.*

- *Stężenie wskaźników [mg/dm³].*

Stężenie wskaźników - *NaOH i krzemianów* - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), widoczne są zróżnicowania zarówno w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. W przypadku wskaźnika - NaOH druga partia eluatu (kolejne 50 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone i zróżnicowane temperaturowo stężenie (najwyższe wartości przy t= 30 °C). Podobna zależność występuje w przypadku wskaźnika – krzemiany choć zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana stężenia w zależności od ilości eluatu. Stężenie wskaźnika – *fenole* - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), mało zauważalne są zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Druga (do czwartej) partia eluatu (kolejne 50 do 200 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone stężenie (najwyższe wartości przy t=30 °C), kolejne partie eluatu charakteryzuje szybko malejąca wielkość stężenia fenoli (osiągająca po 850 cm³ eluatu wartość = 0). Wartości stężeń fenoli poniżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚNiL, 1991] uzyskiwane są w piątej partii eluatu (250 cm³). Stężenie wskaźnika – *siarczany* - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (100 cm³), stosunkowo mało zauważalne są zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Druga (do czwartej) partia eluatu (kolejne 100 do 500 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone stężenie, kolejne partie eluatu charakteryzuje stosunkowo wolno malejąca wielkość stężenia siarczanów. W trakcie badań w żadnej z partii eluatu nie uzyskano wartości stężeń siarczanów powyżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚNiL, 1991].

- *pH eluatu*

W przypadku *odpadów formierskich*, przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (50, 100 cm³), poczym stopniowo maleje (obserwowane są okresowe wzrosty pH przy zmianie objętości poszczególnych partii eluatu). Widoczne są zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Dynamika zmian jest podobna (po ustabilizowaniu quasi-liniowy spadek pH) są one jednakże zróżnicowane ilościowo (w przypadku t=20 i 30°C pH zmienia się w zakresie 9,7 – 8,0 i 10,4 – 8,3 natomiast w przypadku t=10 i 5°C pH zmienia się w zakresie 11,4 – 9,3 i 11,3 – 9,8). Pod koniec badań, w przypadku t=10 i 5°C, wartość pH nieznacznie przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach

wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991]. W przypadku *odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego*, przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (100, 200 cm³) poczym stopniowo maleje. Widoczne są różnicowania dynamiki zmian w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego (w przypadku t=20 pH zmienia się w zakresie 11,8 – 10,1, a w przypadku t=30 w podobnym zakresie 11,4 – 10,0 choć zmiany mają bardziej dynamiczny charakter). Pod koniec badań wartość pH przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

– *Masa wyekstrahowanych wskaźników [mg].*

Masa wyekstrahowanych wskaźników - *NaOH i krzemianów* - przyjmuje zdecydowanie najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. W przypadku wskaźnika - krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość ekstrahowanej masy (wynikająca z mniejszej zawartości wskaźnika w odpadzie ale również z innej kinetyki procesu wymywania). Druga partia eluatu (kolejne 50 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone i zróżnicowane temperaturowo stężenie (najwyższe wartości przy t= 30 °C); zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana ekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od ilości eluatu. Masa wyekstrahowanego wskaźnika - *fenole* - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), mało zauważalne są różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Druga partia eluatu (kolejne 50 cm³) wykazuje jeszcze podwyższone stężenie (na poziomie 50 % w stosunku do pierwszej), kolejne partie eluatu charakteryzuje wyraźnie malejąca ilość wyekstrahowanej masy wskaźnika. Masa wyekstrahowanego wskaźnika - *siarczany* - przyjmuje zróżnicowane wartości, najwyższe w pierwszej, 9-ej oraz 13-ej partii eluatu (100, 3000 i 8000 cm³) odpowiednio 36,0 / 55,6 / 59,8 mg (t=20 °C) i 39,2 / 52,6 / 64,8 mg (30 °C), kolejne partie eluatu charakteryzuje zróżnicowana (ściśle związana z objętością poszczególnych partii eluatu) masa wyekstrahowanego wskaźnika. Mało zauważalne są różnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego.

– *Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźników [mg].*

W przypadku wskaźnika - *NaOH* - po osiągnięciu dużej wartości początkowej rośnie ona asymptotycznie. W przypadku wskaźnika - krzemiany - zauważalna jest znacząco mniejsza ilość sumarycznie wyekstrahowanej masy jednakże zmiany w miarę zwiększania ilości eluatu mają bardziej dynamiczny (quasi-liniowy) charakter. W przypadku wskaźnika - *fenole* - zmieniająca się dynamicznie szybko osiąga asymptotyczne wartości: 0,385 mg (t=20 °C), 0,401 mg (30 °C), 0,359 mg (10 °C) oraz 0,347 mg (5 °C). W przypadku wskaźnika - *siarczany* - zmieniająca się quasi-liniowo osiąga wartości końcowe dla prowadzonych badań: 522,0 mg (t=20 °C) i 524,7 mg (30 °C). Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań jednoznacznie można stwierdzić, że w ich trakcie nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń. Proces ekstrakcji jest bardzo powolny co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika (CaSO₄ x 2H₂O).

Reasumując, przeprowadzone badania wykazały ilościowe i jakościowe różnicowania zarówno w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. Należy podkreślić, że występujące różnicowania, choć istotne i zauważalne w przypadku prowadzonych badań laboratoryjnych, nie stanowią podstawy do zaleceń

technologicznych w zakresie podwyższania temperatury czynnika ługującego (jakim jest woda) w przypadku unieszkodliwiania badanych odpadów stałych. Zastosowanie temperatury czynnika ługującego równej temperaturze otoczenia wydaje się z punktu widzenia ekonomiki procesu unieszkodliwiania, jak i potrzeb technologicznych, wystarczające. Bardziej istotny technologicznie jest rodzaj wymywanych zanieczyszczeń i dostosowanie do niego technologii procesu unieszkodliwiania.

✓ *Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.*

– *Stężenie wskaźników [mg/dm³].*

Stężenie wskaźników - NaOH i krzemianów - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od uziarnienia próbki jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. Podobna zależność występuje w przypadku wskaźnika - krzemiany choć zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana stężenia w zależności od ilości eluatu (szczególnie w przypadku próbki frakcji < 0,25 mm).

Stężenie wskaźnika - fenole - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm³). Wyraźnie zauważalne jest różnicowanie dynamiki zmian stężenia w zależności od uziarnienia próbki. Kolejne partie eluatu charakteryzuje szybko malejąca wielkość stężenia fenoli (osiągająca po 200 cm³ eluatu, dla frakcji > 0,5 mm i 0,5-0,25 mm, wartość = 0). Wartości stężeń fenoli poniżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991] uzyskiwane są w piątej partii eluatu (250 dm³, w przypadku próby średniej i frakcji < 0,25 mm) oraz w drugiej partii eluatu (100 dm³, w przypadku próby frakcji > 0,5 mm i 0,5-0,25 mm).

Stężenie wskaźnika - siarczany - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (100 cm³), stosunkowo mało zauważalne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Druga partia eluatu wykazuje jeszcze podwyższone stężenie, kolejne partie charakteryzuje stosunkowo wolno malejąca wielkość stężenia siarczanów osiągająca pod koniec badań 12 000 cm³ eluatu wartość odpowiednio 20,2; 20,7 i 24,4 mg/dm³. W trakcie badań w żadnej z partii eluatu nie uzyskano wartości stężeń siarczanów powyżej najwyższej dopuszczalnej wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

– *pH eluatu.*

W przypadku odpadów formierskich, przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (50, 100 cm³) poczym stopniowo maleje (obserwowane są okresowe wzrosty pH przy zmianie objętości poszczególnych partii eluatu). Widoczne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Charakter zmian jest podobny (po ustabilizowaniu quasi-liniowy spadek pH). Pod koniec badań wartość pH nie przekraczała najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźnika zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

W przypadku odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego, przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej lub drugiej partii eluatu (100, 200 cm³) poczym stopniowo maleje. Widoczne są różnicowania dynamiki zmian pH w zależności od uziarnienia próbki. Pod koniec badań wartość pH przekraczała najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 - 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [RMOŚZNiL, 1991].

– *Masa wyekstrahowanych wskaźników [mg].*

Masa wyekstrahowanych wskaźników - NaOH i krzemianów - przyjmuje zdecydowanie najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), widoczne są różnicowania zarówno w zależności od uziarnienia próbki jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość ekstrahowanej masy (wynikająca z mniejszej zawartości wskaźnika w odpadzie ale również z innej kinetyki procesu wymywania), zauważalna jest stosunkowo mniejsza zmiana ekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od ilości eluatu.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika – fenole - przyjmuje najwyższe wartości w pierwszej partii eluatu (50 cm^3), zauważalne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Dla frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$ prawie cała masa wskaźnika ekstrahowana jest w pierwszej a niewielka ilość w kolejnych dwóch partiach eluatu). W przypadku próby średniej druga partia eluatu (kolejne 50 cm^3), a w przypadku próby frakcji $< 0,25 \text{ mm}$ druga i trzecia partia eluatu, wykazują jeszcze podwyższone stężenie (na poziomie 30-50 % w stosunku do pierwszej), kolejne partie eluatu charakteryzuje malejąca ilość wyekstrahowanej masy wskaźnika, choć w przypadku próby frakcji $< 0,25 \text{ mm}$ jest to proces powolny.

Masa wyekstrahowanego wskaźnika – siarczany - przyjmuje zróżnicowane wartości, najwyższe w pierwszej, 9-ej oraz 13-ej partii eluatu, kolejne partie eluatu charakteryzuje zróżnicowana (ściśle związana z objętością poszczególnych partii eluatu) masa wyekstrahowanego wskaźnika. Mało zauważalne są różnicowania w zależności od uziarnienia próbki.

– *Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźników [mg].*

W przypadku wskaźnika - NaOH po osiągnięciu dużej wartości początkowej rośnie ona asymptotycznie. Wyraźnie zauważalna jest ilościowo różnica sumarycznie wyekstrahowanej masy wskaźnika w zależności od uziarnienia próbki. W przypadku wskaźnika – krzemiany zauważalna jest znacząco mniejsza ilość sumarycznie wyekstrahowanej masy jednakże zmiany w miarę zwiększania ilości eluatu mają bardziej dynamiczny (quasi-liniowy) charakter.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika – fenole - zmieniająca się dynamicznie, bardzo szybko, w przypadku prób frakcji $> 0,5 \text{ mm}$ i $0,5-0,25 \text{ mm}$, osiąga wartości asymptotyczne. Znaczne różnicowanie, wykazuje próba średnia osiągając dość szybko wartość asymptotyczną, a szczególnie próba frakcji $< 0,25 \text{ mm}$, która charakteryzuje się zmianami quasi-liniowymi.

Sumarycznie wyekstrahowana masa wskaźnika – siarczany - zmieniająca się quasi-liniowo osiąga wartości końcowe dla prowadzonych badań: 522,0 mg próbka średnia, 469,6 mg próbka frakcji $>0,1 \text{ mm}$ i 5205,2 mg próbka frakcji $<0,1 \text{ mm}$. Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonych badań nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń. Proces ekstrakcji jest bardzo powolny co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).

Reasumując, przeprowadzone badania wykazały ilościowe i jakościowe różnicowania kinetyki procesu, zarówno w zależności od uziarnienia próbki jak i rodzaju oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń. Występujące różnicowania, choć istotne i zauważalne w przypadku prowadzonych badań laboratoryjnych, nie są istotne z punktu widzenia technologii procesu unieszkodliwiania. Podział

odpadów na poszczególne frakcje, choć umożliwiłby zróżnicowanie technologii prowadzenia procesu unieszkodliwiania badanych odpadów stałych, stanowiłby dodatkową operację technologiczną (w trakcie obróbki wstępnej), której przeprowadzenie wydaje się mało uzasadnione, szczególnie w przypadku odpadów występujących masowo.

✓ *Badania ilościowe nad efektywnością procesu wymywania zanieczyszczeń, z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy, przy zastosowaniu różnych metodyk (testów) wymywania.*

– *Badania quasi-dynamiczne (testy wstrząsowe).*

a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego:*

W przypadku wskaźnika *NaOH* test charakteryzuje się bardzo dynamicznymi zmianami, w pierwszej serii wymywania uzyskano największe wartości, w trzeciej i kolejnych (do 6-ciu) seriach wymywania uzyskano znacząco niższe wyniki, wyjątek stanowi próbka średnia po teście kolumnowym gdzie z uwagi na niewielką początkową masę wymywanego wskaźnika uzyskano wyższe wartości 41,0 (3-a seria) i 20,4 % (4-a seria). Mniejszą dynamiką zmian charakteryzuje się test w przypadku wskaźnika *krzemiany*. W pierwszej serii wymywania uzyskano co prawda największe wartości, w trzeciej i kolejnych (do 9-ciu) seriach wymywania uzyskano niższe (choć szczególnie w przypadku próbki średniej oraz frakcji <0,25 mm znaczące) wyniki. Relatywnie najmniejszą dynamiką charakteryzuje się test w przypadku próbki średniej po teście kolumnowym.

b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej:*

Test charakteryzuje się dość dynamicznymi zmianami, w pierwszej serii wymywania uzyskano największe (choć relatywnie małe) wartości, w trzeciej i kolejnych (do 5-ciu) seriach wymywania uzyskano niższe (choć znaczące) wyniki odpowiednio (w stosunku % do pierwszej serii): 13,0 / 8,2 / 8,2 % (próbka średnia), 40,2 / 13,4 / 11,9 % (próbka frakcji > 0,5 mm), 24,3 / 11,4 / 10,0 % (próbka frakcji 0,5-0,25 mm) oraz 24,2 / 12,6 / 6,6 % (próbka frakcji < 0,25 mm).

c) *Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny:*

Test charakteryzuje się bardzo małą dynamiką zmian (wymywanie jest bardzo powolne co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika). Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonego testu (9-ć serii wymywania) nie został zakończony proces wymywania wskaźnika zanieczyszczeń. W pierwszej serii wymywania uzyskano największe (choć porównywalne z kolejnymi) wartości, w trzeciej i kolejnych (7-mej i 9-tej) seriach wymywania uzyskano nieco niższe (porównywalne) wyniki. Stosunkowo największą dynamiką charakteryzował się test wymywania próbki średniej po przeprowadzonym uprzednio wymywaniu w teście kolumnowym (odpowiednio 51,2 / 11,2 / 5,9 %).

– *Analiza efektywności wymywania w zależności od metodyki prowadzenia testu.*

a) *Odpady formierskie na bazie szkła wodnego:*

W przypadku wskaźnika *NaOH* wyniki otrzymane w poszczególnych testach są porównywalne. W stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce (odpowiednio 10,8 g/kg - próbka średnia, 6,1 g/kg - próbka frakcji >0,25 mm, 13,8 g/kg -

próbka frakcji < 0,25 mm oraz 0,6 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wmywania „PN”(3)²⁸ [PN-97/Z-15009] oraz teście kolumnowym uzyskano porównywalne wartości odpowiednio: 92,7 / 91,0 % (próbka średnia), 91,1 / 90,8 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 98,6 / 88,9 % (próbka frakcji < 0,25 mm) wyjątek stanowi próbka średnia po teście kolumnowym gdzie z uwagi na niewielką początkową masę wmywanego wskaźnika uzyskano (test „PN”) wartość 63,2 %. Kontynuując wmywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 4 -ej serii wmywania otrzymano nieco wyższe choć porównywalne wyniki. Testem wmywania „R”(1)²⁹ [RRM, 2000] w stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce uzyskano znacząco niższe wartości odpowiednio: 80,5 % (próbka średnia), 80,9 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 84,6 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 30,8 % (próbka średnia po teście kolumnowym). W przypadku drugiego badanego wskaźnika (*krzemiany*) wyniki otrzymane w poszczególnych testach są już bardziej zróżnicowane. W stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce (odpowiednio 5,69 g/kg - próbka średnia, 3,88 g/kg - próbka frakcji > 0,25 mm, 8,40 g/kg - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 2,05 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wmywania „PN”(3) oraz teście kolumnowym uzyskano mniej porównywalne wartości odpowiednio: 52,9 / 14,6 % (próbka średnia), 55,7 / 13,9 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 68,7 / 11,9 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „PN”) 27,3 %. Kontynuując wmywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 9 -ej serii wmywania otrzymano wyższe, choć nadal słabo porównywalne wyniki, (odpowiednio 72,8 % - próbka średnia, 65,2 % - próbka frakcji > 0,25 mm, 92,6 % - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 39,8 % - próbka średnia po teście kolumnowym). Testem wmywania „R”(1) w stosunku do całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce uzyskano znacząco niższe (niż w teście „PN”) wartości odpowiednio: 30,4 % (próbka średnia), 36,3 % (próbka frakcji > 0,25 mm), 18,1 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz 11,2 % (próbka średnia po teście kolumnowym).

b) *Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy F-130 fenolowo-formaldehydowej:*

Z uwagi na specyfikę badanego wskaźnika (fenole) wyniki otrzymane w poszczególnych testach porównano do testu wmywania „PN”(3) (nie oznaczono całkowitej zawartości substancji ekstrahowanej w próbce). Wyniki otrzymane w poszczególnych testach są dość zróżnicowane. W stosunku do wyników uzyskanych testem wmywania „PN”(3) (odpowiednio 0,0209 g/kg - próbka średnia, 0,0148 g/kg - próbka frakcji > 0,5 mm, 0,0137 g/kg - próbka frakcji 0,5-0,25 mm, 0,0368 g/kg - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 0,0125 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wmywania „R”(1) oraz teście kolumnowym uzyskano następujące wartości, odpowiednio: 70,3 / 18,7 % (próbka średnia), 45,2 / 14,2 % (próbka frakcji > 0,5 mm), 51,1 / 16,1 % (próbka frakcji 0,5-0,25 mm), 53,8 / 16,8 % (próbka frakcji < 0,25 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „R”) 44,8 %. Kontynuując wmywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 5 -ej serii wmywania otrzymano wyższe wyniki, (odpowiednio 111,0 % - próbka średnia, 114,0 % - próbka frakcji > 0,5 mm, 111,0 % - próbka frakcji 0,5-0,25 mm, 110,0 % - próbka frakcji < 0,25 mm oraz 119,0 % - próbka średnia po teście kolumnowym).

²⁸ trzy serie wmywań na tej samej próbce z nowymi porcjami wody destylowanej.

²⁹ pojedyncza seria wmywań.

c) *Odpady popiołów lotnych z paleniska fluidalnego spalającego węgiel kamienny:*

W przypadku badanego wskaźnika (siarczany) wyniki otrzymane w poszczególnych testach są bardzo zróżnicowane. Test „PN” charakteryzuje się bardzo małą dynamiką zmian (wmywanie jest bardzo powolne, co związane jest z kinetyką rozpuszczania wskaźnika, kolejne serie wmywania dają porównywalne ilościowo wyniki co powoduje, że suma wyekstrahowanej masy w przeliczeniu na masę odpadu systematycznie rośnie). Na podstawie analizy wyników jednoznacznie można stwierdzić, że w trakcie przeprowadzonego testu „PN” oraz dodatkowych 6-ciu serii wmywania (łącznie 9-ciu serii) nie został zakończony proces wmywania wskaźnika zanieczyszczeń. W stosunku do wyników uzyskanych testem wmywania „PN”(3) (odpowiednio 38,93 g/kg - próbka średnia, 37,60 g/kg - próbka frakcji > 0,1 mm, 41,39 g/kg - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 24,58 g/kg - próbka średnia po teście kolumnowym) w teście wmywania „R”(1) oraz teście kolumnowym uzyskano następujące wartości, odpowiednio: 37,1 / 134 % (próbka średnia), 37,8 / 125,0 % (próbka frakcji > 0,1 mm), 35,9 / 122,0 % (próbka frakcji < 0,1 mm) oraz w próbce średniej po teście kolumnowym (test „R”) 34,8 %. Kontynuując wmywanie sekwencyjne (zgodnie z metodyką „PN”) w 6 -ej i 9-ej serii wmywania otrzymano znacząco wyższe wyniki, (odpowiednio 172,0 / 216,0 % - próbka średnia, 165,0 / 213,5% - próbka frakcji > 0,1 mm, 170,9 / 214,8 % - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 150,5 / 165,4 % - próbka średnia po teście kolumnowym). W stosunku do wyników uzyskanych testem wmywania „PN”(3) całkowita zawartości substancji ekstrahowanej w próbce była każdorazowo niższa (bardziej istotne były parametry: krotność wmywań i czas kontaktu ciało stałe-rozpuszczalnik niż uziarnienie próbki) i wynosiła odpowiednio: 62,8 % - próbka średnia, 61,7 - próbka frakcji > 0,1 mm, 60,7 - próbka frakcji < 0,1 mm oraz 47,0 % - próbka średnia po teście kolumnowym.

Reasumując, przeprowadzone badania wykazały znaczące ilościowe zróżnicowania w zależności od metodyki prowadzenia testów wmywania. Szczególnie istotnymi parametrami były: rodzaj oznaczanego wskaźnika zanieczyszczeń, krotność wmywań i czas kontaktu ciało stałe-rozpuszczalnik; mniej istotne było uziarnienie próbki.

Porównanie wyników badań sumy wyekstrahowanej masy wskaźnika (w przeliczeniu na kg masy odpadu) w zależności od metodyki prowadzenia testu - badań quasi-dynamicznych (testy wstrząsowe, sekwencyjne z różną krotnością wmywań) z badaniami dynamicznymi (infiltracyjny test kolumnowy) oraz całkowitą zawartością substancji ekstrahowanej w próbce - pozwala na określenie charakterystyki procesu ekstrakcji poszczególnych badanych wskaźników (zanieczyszczeń) dla odpadów o różnej strukturze matrycy i różnym rozmieszczeniu ciała ekstrahowanego oraz sformułowanie wniosków technologicznych określających sposób prowadzenia ekstrakcyjnej technologii unieszkodliwiania odpadów:

- **rodzaj wmywanych zanieczyszczeń jest parametrem szczególnie istotnym i wymagającym każdorazowo (dla danych odpadów stałych) prowadzenia badań technologicznych w skali laboratoryjnej lub lepiej półtechnicznej,**
- **krotność wmywań i czas kontaktu ciało stałe-rozpuszczalnik jest istotnym parametrem, którego określenie doświadczalne pozwala na zaprojektowanie procesu unieszkodliwiania w tym szczególnie recyrkulacji czynnika ekstrahującego i zamykania obiegów wód technologicznych,**

- **mniej istotnym parametrem jest uziarnienie odpadów, choć należy podkreślić, że w przypadku odpadów o strukturze monolitycznej (np. nieprzepalone rdzenie odlewnicze), rozdrabnianie jest konieczną operacją technologiczną poprzedzającą właściwe unieszkodliwienie (znacząco przyspieszającą i podnoszącą efektywność unieszkodliwiania).**
- ✓ *Efektywność wymywania poszczególnych wskaźników [%]* (wyrażona stosunkiem masy wyekstrahowanego wskaźnika do całkowitej masy wyekstrahowanej podczas testu kolumnowego z badanego odpadu w zależności od objętości eluatu) jest w pełni porównywalną wielkością charakteryzującą zmienność zachodzenia procesu ekstrakcji dla poszczególnych badanych odpadów (zarówno z punktu widzenia struktury inertyjnej matrycy, sposobu rozmieszczenia jak i rodzaju ciała ekstrahowanego - wskaźników zanieczyszczeń).

– *Efektywność wymywania wskaźników - wpływ temperatury czynnika ekstrahującego.*

Efektywność wymywania wskaźników - *NaOH* i *krzemianów* - wykazuje widoczne zróżnicowania szczególnie w zależności od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mniej znaczące są różnice w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego choć w przypadku wskaźnika *NaOH* efektywność jest wyraźnie największa przy $t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$). W przypadku wskaźnika - *krzemiany* zauważalna jest znacząco mniejsza dynamika zmian efektywności wymywania w zależności od ilości eluatu, zmiany mają charakter quasi-liniowy. Efektywność wymywania wskaźnika - *fenole* - nie wykazuje zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Efektywność, charakteryzująca się dużą dynamiką zmian, stosunkowo szybko (po 400 cm^3 eluatu) osiąga wartość powyżej 90 %. Efektywność wymywania wskaźnika - *siarczany* - nie wykazuje zróżnicowania w zależności od temperatury czynnika ekstrahującego. Efektywność zmienia się quasi-liniowo, stosunkowo wolno (po $10\ 000\text{ cm}^3$ eluatu) osiągając wartość powyżej 90 %.

– *Efektywność wymywania wskaźników - wpływ uziarnienia próbki.*

Efektywność wymywania wskaźników - *NaOH* i *krzemianów* - wykazuje widoczne zróżnicowania szczególnie w zależności od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mniej znaczące są różnice w zależności od uziarnienia próbki). W przypadku wskaźnika - *krzemiany* zauważalna jest znacząco mniejsza dynamika zmian efektywności wymywania w zależności od ilości eluatu i stosunkowo duże zróżnicowanie w zależności od uziarnienia próbki (szczególnie w pierwszej fazie badań do ok. 3000 cm^3 eluatu), zmiany mają charakter quasi-liniowy. Efektywność wymywania wskaźnika - *fenole* - wykazuje zdecydowane zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Dla frakcji $> 0,5\text{ mm}$ i $0,5\text{-}0,25\text{ mm}$ efektywność, charakteryzująca się bardzo dużą dynamiką zmian, natychmiast w pierwszej partii eluatu (po 50 cm^3) osiąga wartości powyżej 90 %. Efektywność wymywania próby średniej charakteryzuje się również stosunkowo dużą dynamiką zmian, szybko (po 400 cm^3 eluatu) osiągając wartość powyżej 90 %. Zdecydowanie najmniejszą dynamiką zmian charakteryzuje się efektywność wymywania próby frakcji $< 0,25\text{ mm}$. Efektywność wymywania wskaźnika - *siarczany* - nie wykazuje zróżnicowania w zależności od uziarnienia próbki. Efektywność zmienia się quasi-liniowo, stosunkowo wolno (po $10\ 000\text{ cm}^3$ eluatu) osiągając wartość powyżej 90 %.

Porównanie efektywności wymywania zanieczyszczeń wykazuje widoczne zróżnicowania w zakresie dynamiki procesu ekstrakcji szczególnie uzależnione od rodzaju oznaczanego wskaźnika (mało znaczące są różnice związane z budową i strukturą matrycy). Należy podkreślić, że występujące zróżnicowania, stanowią podstawę do sformułowania zaleceń technologicznych w zakresie prowadzenia

procesu unieszkodliwiania odpadów technikami ekstrakcyjnymi. Najbardziej istotny technologicznie, z pośród badanych parametrów, jest rodzaj wymywanych zanieczyszczeń i dostosowanie do niego technologii procesu unieszkodliwiania (w tym m. in. rodzaju rozpuszczalnika, ilości cieczy przemymającej – stosunku ciecz/odpad, czasu kontaktu rozpuszczalnika, sposobu recyrkulacji rozpuszczalnika jak i określenie etapowania procesu ekstrakcji).

- ✓ *Zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń.*

Na podstawie przeprowadzonych badań odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego opalanego węglem kamiennym (wskaźnik wymywanych zanieczyszczeń siarczany; próba średnia, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) zweryfikowano przyjęte założenie teoretyczne dot. możliwość zastosowania uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń. Uogólnioną funkcję charakterystyczną Φ wyznaczono na podstawie wyników prowadzonych doświadczeń. Na podstawie uzyskanej w trakcie badań zależność stężenia cieczy wypływającej ze złoża od parametru czasu $E=f(t)$ ³⁰

określono zależność funkcji inwariantnej od parametru czasu $N(t) = \int_0^t f(t)dt$. Funkcję

charakterystyczną $\Phi(t)$ dla badanego złoża popiołów lotnych wyznaczono graficznie. **Wyznaczony wykres funkcji $\Phi(t)$ przedstawia uogólnioną charakterystykę właściwości kinetycznych badanego złoża odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego.** Z wykresu tego wyznaczono krzywe $N = f[E(t)]$, a na tej podstawie $E=f(t)$ i stąd stężenia cieczy opuszczającej złożo $c=f(t)$ dla złoża o identycznej budowie (te same odpady stałe) i tej samej prędkości liniowej rozpuszczalnika, ale innej od badanej długości $L_1 \neq L_2 \neq L$.

Reasumując, zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń jest bardzo pomocnym narzędziem, umożliwiającym określanie podstaw technologicznych prowadzenia procesu unieszkodliwiania ekstrakcyjnego badanych w skali laboratoryjnej (testy infiltracyjne) odpadów stałych. Zastosowanie tej metody pozwala na określanie stężeń wskaźnika zanieczyszczeń w cieczy ekstrahującej opuszczającej złożo, o tej samej charakterystyce (identyczna budowa i prędkość liniowa rozpuszczalnika) lecz różnej długości (miąższości), a przez to odpowiednie zaprojektowanie etapowania procesu unieszkodliwiania, jak i sposobu recyrkulacji (zamykania obiegów) czynnika ekstrahującego. Należy pokreślić, że znacznie dokładniejsze będą wyniki otrzymywanych modelowo wielkości (np. stężenia zanieczyszczeń) w przypadku prowadzenia badań w skali półtechnicznej (co związane jest ze zjawiskami przenoszenie skali).

- ✓ *Badania w warunkach quasi-dynamicznych odpadu fosfogipsu wykazały, że:*
 - Czas kontaktu z wodą ma istotne znaczenie na ilości wymywanych składników,
 - Optymalny czas kontaktu dla badanego odpadu wynosi 2 godz. i czas ten przyjęto do dalszych badań w warunkach quasi-dynamicznych.

³⁰ $E = \frac{C_s - C_1}{C_s - C_0} = f(t)$

Przy wyznaczonym optymalnym czasie kontaktu osadu z wodą, badano zmiany stężeń wymywanych składników w zależności od stosunku masy próbki do masy wody. Zmiany te mają charakter rosnący w sposób liniowy.

- ✓ Badając *odpady fosfogipsu w warunkach dynamicznych* stwierdzono, że maksymalne stężenie składników wymywanych osiąga się w początkowym okresie pracy kolumn, następnie stężenie składników maleje:
 - Ilość fosforanów w kolejnych, 500 cm³, partiach przesączu gwałtownie maleje. Już po 10 - 12 porcjach rozpuszczalnika zawartość jonów fosforanowych spadła z 7 - 9 g/dm³ do wartości 0,1 g/dm³ i mniejszej. Wystarczyło więc ok. 5 - 6 dm³ wody do wymycia prawie wszystkich fosforanów z badanego fosfogipsu, przy czym do wypłukania ok. 90 % fosforanów zużyto ok. 2,5 dm³ wody.
 - Kwasowość roztworu, w miarę wymywania fosfogipsu, ulegała bardzo znacznemu spadkowi, pierwsza próbka przesączu miała kwasowość 180 mval/dm³, a już 10-a - zaledwie 4 mval/dm³. Ponownie wystarczyło ok. 5 - 6 dm³ wody do wyeliminowania kwasowości fosfogipsu. Odczyny pH roztworów wykazywał tendencję zwykłą przez cały czas wymywania stabilizując się na poziomie 3,4 i nie osiągając najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźnika zanieczyszczeń (6,5 - 9) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi.
 - Zawartość siarczanów w poszczególnych próbach roztworu zmniejszała się od wartości ok. 2,5 g/dm³ do ok. 1,5 g/dm³. Spadek ten następował w trakcie pierwszych 10 - 12 próbek, a w następnych oscylował około 1,5 g/dm³, znacząco przekraczając najwyższe dopuszczalne wartości wskaźnika zanieczyszczeń (500 mg/dm³) w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi.
 - Wymywanie wapnia z fosfogipsu ma podobny charakter. Kolejne próbki zawierały coraz mniej wapnia, by po 10 - 12 partiach osiągnąć stałą wartość ok. 0,6 g/dm³.

Przeprowadzone badania laboratoryjne jednoznacznie wykazały możliwość wymywania różnych składników fosfogipsu stosunkowo niewielką ilością wody, przy grawitacyjnej infiltracji rozpuszczalnika przez złożę.

Nie osiągnięcie podczas wymywania (w przypadku wskaźników siarczanowy i pH) najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi, nie stanowi przeszkody technologicznej w gospodarczym wykorzystaniu odpadu, jest jednakże istotne w przypadku ich składowania (konieczność zastosowania uszczelnień oraz systemu zbierania i oczyszczania odcieków).

5.2. Część technologiczna.

- ✓ Technologia unieszkodliwiania odpadów, wykorzystująca proces ekstrakcji zanieczyszczeń, powinna uwzględniać sekwencyjne zastosowanie szeregu operacji jednostkowych. Należą do nich:
 - *selektywne gromadzenie odpadu w miejscu powstania* - operacja ta, zgodna z praktyką nowoczesnej gospodarki odpadami, w znaczący sposób ułatwi zaprojektowanie i późniejszą efektywną eksploatację linii technologicznej unieszkodliwiania oraz właściwy dobór parametrów procesu (zmieszanie odpadów o różnych właściwościach może spowodować duże utrudnienia w ich właściwym

unieszkodliwianiu, niezależnie od stosowanej technologii, w tym nieszkodliwianiu ekstrakcyjnym),

- *obróbka wstępna* - w zależności od właściwości fizycznych odpadów może wystąpić konieczność zastosowania operacji obróbki wstępnej (np. rozdrabnianie, przesiewanie czy separacja wtrąceń metalicznych) mających na celu przygotowanie odpadu do procesu nieszkodliwiania w tym m. in. ułatwienie kontaktu rozpuszczalnika z substancją ekstrahowaną (umożliwiający przyspieszenie i lepszą efektywność procesu),
- *właściwe nieszkodliwianie ekstrakcyjne* – operacja prowadzona w odpowiednio dobranych (dostosowanych do specyfiki odpadu) urządzeniach np. zbiorniki, nauce, kolumny do (współprądowego lub przeciwprądowego) przemywania, kolumny filtracyjne etc.; właściwe ustalenie parametrów technologicznych prowadzenia procesu ekstrakcji (w tym m. in. rodzaj rozpuszczalnika, ilość cieczy przemywającej – stosunek ciecz/odpad, czas kontaktu rozpuszczalnika, sposób recyrkulacji rozpuszczalnika i określenie etapowania procesu ekstrakcji oraz - choć jak wykazały badania mniej istotna - temperatura prowadzenia procesu) jest zagadnieniem kluczowym, wymagającym każdorazowo (dla danego typu odpadów) przeprowadzenia badań w skali laboratoryjnej oraz półtechnicznej,
- *zagospodarowanie / nieszkodliwienie wód technologicznych* – zasadą powinno być zamykanie obiegów wody technologicznej (lub innego rozpuszczalnika), a przez to minimalizacja ilości ścieków wymagających oczyszczania (specyfika technologii ekstrakcyjnego nieszkodliwiania odpadów pozwala na odpowiednie dobranie ilości wody przemywającej stosowanej w pierwszym intensywnym etapie procesu i skierowanie jej do oczyszczania oraz zamknięcie obiegu wody technologicznej dla drugiego ekstensywnego etapu); technologię oczyszczania wód technologicznych należy charakteryzować odpadu i ekstrahowanych zanieczyszczeń,
- *zagospodarowanie nieszkodliwionej matrycy* - kierunek i sposób gospodarczego wykorzystania (lub w ograniczonych przypadkach bezpiecznego nieszkodliwiania poprzez składowanie) należy dostosować do od właściwości matrycy.

a) Odpady fosfogipsu

- ✓ Racjonalne zagospodarowanie odpadów fosfogipsowych jest w warunkach krajowych zadaniem niezwykle istotnym. Fosfogipsy są odpadami bardzo uciążliwymi, o czym świadczy już sama ich ilość (wytworzeniu 1 tony kwasu fosforowego towarzyszy powstanie około 5,5 ton fosfogipsu). W chwili obecnej fosfogipsy są przeważnie gromadzone na hałdach (w tym na przykładowych składowiskach technologicznych), ale jest to rozwiązanie nieracjonalne z punktu widzenia ochrony środowiska. W związku z powyższym zagadnienie właściwej utylizacji odpadów fosfogipsowych nabiera specjalnej wagi. *Podobnie jak w dla odpadów z wielu innych gałęzi przemysłu, pierwszym (po ograniczeniu powstawania) i podstawowym działaniem powinno być stworzenie możliwości ich gospodarczego wykorzystania, w przypadku odpadów fosfogipsu przez budownictwo.*
- ✓ Na podstawie przeprowadzonych w pracy badań opracowano koncepcję technologiczną nieszkodliwiania i utylizacji odpadów fosfogipsowych. Technologia produkcji spoiwa z fosfogipsu wymagać będzie zastosowania następujących operacji jednostkowych:

- Unieszkodliwianie ekstrakcyjne – przemywanie odpadu (przyjęto czas wymywania 2 doby i zużycie wody do procesu technologicznego wymywania na poziomie 0,175 kg H₂O na 1 kg fosfogipsu),
- Suszenie,
- Prażenie,
- Pakowanie,
- Neutralizacja
- Filtracja.

Proponowana technologia pozwala na:

- całkowitą utylizację odpadów fosfogipsowych,
- uzyskanie gipsu budowlanego w ilości 1098,0 t z 2000,0 t (dobowa ilość odpadu wytwarzana w GZNF) fosfogipsu (0,549 t / t odpadu),
- odzyskanie fosforanów w postaci fosforanu wapniowego w ilości 124,8 t z 2000,0 t fosfogipsu (0,062 t / t odpadu), który zwracany jest następnie do produkcji,
- zamknięcie obiegu wody technologicznej, co pozwala na całkowite wyeliminowanie zrzutu ścieków.

Wariantowo proponuje się zastosowanie technologii polegającej na przemywaniu odpadów fosfogipsowych wodą, a następnie na obróbce termicznej materiału w *autoklawie*, w wyniku czego otrzymywać się będzie α -półhydrat³¹.

b) Odpady rdzeniarskie.

- ✓ W 1998 roku na terenie Polski zostało wytworzone ogółem 387,6 tysięcy ton odpadów odlewniczych, gospodarczo wykorzystano 277,3 tysięcy ton, unieszkodliwiono 111 tysięcy ton, składowano na składowiskach własnych i innych 100 tysięcy ton.
- ✓ Odpady odlewnicze, szczególnie masy formierskie i rdzeniowe, są szkodliwe dla środowiska. Szkodliwości te występują na wszystkich etapach procesu produkcyjnego poczynając od transportu materiałów wyjściowych, przygotowywania mas, wybijania i oczyszczania odlewów jak również podczas składowania ich na składowiskach.
- ✓ Z przedstawionej w pracy charakterystyki odpadów formiersko-rdzeniarskich powstających w Odlewni „Stalchemak” jednoznacznie wynika, że szczególne zagrożenie dla środowiska stanowi stosunkowo niewielka ilość mas rdzeniowych surowych. Dla odpadu tego, w oparciu o przeprowadzone badania, opracowana została koncepcja technologiczna ekstrakcyjnego unieszkodliwiania i gospodarczego wykorzystania (utylizacji).

³¹ Podczas gdy samo przemywanie odpadów fosfogipsowych pozwala na usunięcie z nich zanieczyszczeń rozpuszczalnych, zastosowana w proponowanej wariantowo metodzie autoklawizacja, umożliwia także częściowe wyeliminowanie domieszek nierozpuszczalnych i to nie tylko zaadsorbowanych na powierzchni kryształów lecz i wbudowanych izomorficznie w sieć krystaliczną dwuhydratu.

- ✓ Technologia unieszkodliwiania i utylizacji odpadowych surowych mas rdzeniowych (odpadów rdzeniarskich) wymagać będzie zastosowania następujących operacji jednostkowych:
 - Selekttywne gromadzenie,
 - Rozdrabnianie,
 - Unieszkodliwianie ekstrakcyjne – przemywanie odpadu,
 - Frakcjonowanie,
 - Oczyszczanie biologiczne wód odciekowych.
- ✓ Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych w ramach części doświadczalnej pracy badań, w pierwszej fazie procesu technologicznego unieszkodliwiania odpadowych surowych mas rdzeniowych, przewiduje się wymywanie 70 % fenoli zawartych w odpadzie. Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń przyjęto następujące zużycie wody do procesu technologicznego wymywania:
 - pierwsza faza będzie polegała na przemyciu złoża odpadów wodą w ilości 1,5 kg H₂O na 1 kg odpadów; wody odciekowe będą okresowo wywożone wozami asenizacyjnymi do miejskiej biologiczno-mechanicznej oczyszczalni ścieków.
 - druga faza będzie polegała na kilku krotnym przemyciu złoża odpadów wodą w ilości 1 kg H₂O na 1 kg odpadów, zastosowany będzie obieg zamknięty po 14-20 dniach recyrkulacji woda odciekowa zostanie skierowana do ponownego wykorzystania przy przemywaniu kolejnej partii odpadów.

Rozdrobniony i unieszkodliwiony materiał (osnowa kwarcowa), pełnowartościowy materiał budowlany, będzie (w miarę potrzeb odbiorców) frakcjonowany i gromadzony w magazynie. Proponuje się gospodarcze wykorzystanie unieszkodliwionego materiału do produkcji cegły silikatowej lub wariantowo do w produkcji betonu.

Proponowana technologia pozwala na:

- całkowitą utylizację odpadów mas rdzeniowych surowych,
- uzyskanie kruszywa budowlanego w ilości 8,0 t / rok,
- zamknięcie obiegu wody technologicznej, co pozwala na zminimalizowanie zrzutu ścieków.

5.3. *Wnioski końcowe*

- ✓ Analiza teoretycznego opisu procesu ekstrakcji oraz wyników badań eksperymentalnych umożliwiła, w ramach omawianej pracy, opracowanie podstaw technologicznych prowadzenia procesu unieszkodliwiania (metodą ekstrakcji) wybranych stałych odpadów przemysłowych.

W ramach prowadzonych badań, analiz i studiów literaturowych dowiedziono słuszność tez rozprawy doktorskiej:

- ✓ **Ługowanie (ekstrakcja za pomocą wody) szkodliwych składników może stanowić wstępną lub podstawową technologię unieszkodliwiania lub przygotowania do utylizacji wybranych odpadów przemysłowych w tym również odpadów niebezpiecznych.**

Porównanie wyników badań pozwoliło na sformułowanie wniosków technologicznych określających sposób prowadzenia ekstrakcyjnej technologii unieszkodliwiania odpadów:

- rodzaj wymywanych zanieczyszczeń jest parametrem szczególnie istotnym i wymagającym każdorazowo (dla danych odpadów stałych) prowadzenia badań technologicznych w skali laboratoryjnej lub lepiej półtechnicznej,
- krotność wymywań i czas kontaktu ciało stałe-rozpuszczalnik jest istotnym parametrem, którego określenie doświadczalne pozwala na zaprojektowanie procesu unieszkodliwiania w tym szczególnie recyrkulacji czynnika ekstrahującego i zamykania obiegów wód technologicznych,
- mniej istotnym parametrem jest uziarnienie odpadów, choć należy podkreślić, że w przypadku odpadów o strukturze monolitycznej (np. nieprzeżalone rdzenie odlewnicze), rozdrabnianie jest konieczną operacją technologiczną poprzedzającą właściwe unieszkodliwianie (znacząco przyspieszającą i podnoszącą efektywność unieszkodliwiania).

- ✓ **Stosowanie metody funkcji charakterystycznych pozwala na modelowanie procesu ekstrakcji zanieczyszczeń z odpadów stałych.**

Zastosowanie uogólnionej funkcji charakterystycznej do modelowania procesu ekstrakcji zanieczyszczeń jest bardzo pomocnym narzędziem, umożliwiającym określanie podstaw technologicznych prowadzenia procesu unieszkodliwiania ekstrakcyjnego badanych w skali laboratoryjnej (testy infiltracyjne) odpadów stałych. Zastosowanie tej metody pozwala na określanie stężeń wskaźnika zanieczyszczeń w cieczy ekstrahującej opuszczającej złożę, o tej samej charakterystyce (identyczna budowa i prędkość liniowa rozpuszczalnika) lecz różnej długości (miąższości), a przez to odpowiednie zaprojektowanie etapowania procesu unieszkodliwiania, jak i sposobu recyrkulacji (zamykania obiegów) czynnika ekstrahującego. Należy podkreślić, że znacznie dokładniejsze będą wyniki otrzymanywanych modelowo wielkości (np. stężenia zanieczyszczeń) w przypadku prowadzenia badań w skali półtechnicznej (co związane jest ze zjawiskami przenoszenia w skali).

6. LITERATURA

- ☐ Aksielrud G.A., Altszuler M.A. 1987: Ruch masy w ciałach porowatych. WNT, Seria: Inżynieria Chemiczna, Warszawa.
- ☐ Aksielrud G.A., Łysiański W.M. 1978: Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz. WNT, Seria: Inżynieria Chemiczna, Warszawa.
- ☐ Aksielrud G.A., Mołczanow A.D. 1981: Rozpuszczanie ciał stałych. WNT, Seria: Inżynieria Chemiczna, Warszawa.
- ☐ Beckfeld P. 1991: Schadstoffaustrag aus abgebundenen Reststoffen der Rauchgasreinigung von Kraftwerken - Entwicklung eines Testverfahrens, Praca doktorska, Instytut Mechaniki Gruntów i Fundamentowania, Uniwersytet Techniczny w Brunshwiku, Zeszyt Nr 33.
- ☐ Behel D., Jr. et. al. 1986: Attenuation of Cd and Pb solubility in municipal waste incineration ash. In Soil Sci. Plant Anal., 17 (4).
- ☐ Blankenhorn, I. 1994: Derzeitige Anwendung und Entwicklungen von Elutionsverfahren, ISSN 0944-3304, Wyd. Landesanstalt für Umweltschutz (LfV), Karlsruhe.
- ☐ BN-87/9103-03 Pobieranie, przechowywanie i przesyłanie oraz wstępne przygotowanie próbek odpadów do badań.
- ☐ BN-88/9103-06/02: Unieszkodliwianie odpadów miejskich. Badanie zawartości fosforu w kompoście z odpadów miejskich. Oznaczanie fosforu metodą miareczkową.
- ☐ Bruk O.L. 1973: Processy promywkowe osadków. M., Nedra, 215 s.
- ☐ Chudzikiewicz R., Briks W. 1977: Podstawy metalurgii i odlewnictwa. PWN, Warszawa.
- ☐ Dańko J., J. Lewandowski L. 1999: Regenerowalność samoutwardzalnej masy ze szkłem wodnym. Przegląd odlewnictwa, nr 3.
- ☐ Dańko J., Łuczarski M., 1994: Określanie skłonności zużytej masy formierskiej do regeneracji mechanicznej. Przegląd odlewnictwa nr 4. Warszawa.
- ☐ Dubinin M.M. 1978: O racjonalnych parametrach porostu struktury przemysłowych aktywnych uglej. W: Adsorbenty, ich noliczenie, cwojstwa i primenienie. Ł. Nauka, s. 4 - 9.
- ☐ Encyklopedyczny Słownik Techniczny. 1967: Czerni S. (red.). Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- ☐ Environment Canada. 1990: Compendium of waste leaching tests, Environmental Protection Series, Waste Water Technology Centre, wydawca: Environment Canada, Raport EPS 3/HA/7.
- ☐ Głabisz J., 1974: Wpływ pierwiastków ziem rzadkich na krystalizację gipsu w dwuwodnianym procesie wytwarzania kwasu fosforowego. „Przemysł Chemiczny” nr. 6.
- ☐ Główny Urząd Statystyczny, 1997-2000: Ochrona Środowiska 1997 – 2000. GUS, Warszawa.
- ☐ Golimowski J., i in. 1991: Testy wymywalności odpadów przemysłowych. Maszynopis. Warszawa.
- ☐ Górny Z., 1998: Regeneracja osnowy z wiązanych chemicznie mas formierskich – wymóg końca XX wieku. Przegląd odlewnictwa nr 9. Warszawa.
- ☐ Górny Z., Suchy J. S. 1999: Polskie odlewnictwo dzisiaj i jutro. Przegląd odlewnictwa, nr 10. Warszawa.
- ☐ Herman J. 1996: Ekstrakcyjna metoda wydzielenia boru z popiołów lotnych węgla

- kamiennego. Mat. Konf. „Popioły a środowisko”. Przegląd dotychczasowych prac naukowo-badawczych – wyniki gospodarczego wykorzystania popiołów. Prądoci m/ Bydgoszczy.
- ☐ Hermanowicz W., Doilido J., Dożańska W., Koziarowski B., Zerbe J., 1999: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Warszawa.
 - ☐ Informacje dotyczące Odlewni Staliwa „Stalchemak” przygotowane przez służby zakładowe (m. in. inż. K. Szoplik).
 - ☐ Instytut Gospodarki Odpadami w Katowicach (IGO). 2001: Baza danych – technologie. www.igo.katowice.pl/bazy. 2001 oraz materiały informacyjne dot. technologii uzyskane od poszczególnych firm.
 - ☐ Jodko M., 1994: Utylizacja odpadów przemysłowych z cynkowania stali.
 - ☐ Karnachow A.P. 1976: Modeli poristych sistem. W: Modelirowanije poristych materiałow. Nowosibirsk, Nauka, s. 42 - 59.
 - ☐ Kollinz R. 1960: Teczenija zidkosteij czerez poristyje materiały. M., Mir, 350 s.
 - ☐ Kopia B., Małolepszy J. 1994: Metody badań immobilizacji metali ciężkich w materiałach budowlanych. Cem. Wap. Gips. 5.
 - ☐ Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. 1997: Energetyka a ochrona środowiska. WN-T Warszawa.
 - ☐ Lewandowski L. 1991: Masy formierskie i rdzeniowe. PWN, Warszawa.
 - ☐ Lewandowski L., Dańko J., Holtzer M., 1996: Czynniki określające prawidłowy wybór metody regeneracji masy zużytej. Przegląd odlewnictwa nr 3. Warszawa.
 - ☐ Liabastere A., Ozz C. 1978: J. Coll. a. Interface Sci., v. 64, N 1, p 1 - 18.
 - ☐ Manczarski P., 1996: Aneks do dokumentacji technologicznej w zakresie składowania odpadów opracowany na etapie ubiegania się Odlewni Staliwa „Stalchemak” w Siedlcach o pozwolenie na składowanie przepalonych mas formiersko-rdzeniarskich na wysypisku odpadów komunalnych jako izolacyjne warstwy pośrednie. CTBK, Warszawa.
 - ☐ Marczenko Z., 1968: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. WN-T Warszawa.
 - ☐ Minczewski J., Marczenko Z., 1976: Chemia analityczna. Tom 2, Analiza ilościowa. PWN Warszawa.
 - ☐ Nowa Encyklopedia Powszechna PWN. 1997: Wydawnictwo Naukowe PWN, Tom 2 i 3, Warszawa.
 - ☐ Opracowanie IMBER, 1975: Badania nad zastosowaniem surowców do nowych materiałów budowlanych. Fosfogipsy. Gdańsk.
 - ☐ Orzechowski Z., Prywer J., Zarzycki R., 1997: Mechanika płynów w inżynierii środowiska. WN-T, Warszawa.
 - ☐ Pezarski F., Smoluchowska E., Malinowski Z., 1997: Aktualny stan i kierunki rozwoju regeneracji piasków kwarcowych ze zużytych mas formierskich w odlewniach krajowych.. Przegląd odlewnictwa nr 5. Warszawa.
 - ☐ PN-88/B-04481. Grunty budowlane. Badania próbek gruntu Wydawnictwo Normalizacyjne „ALFA”. Warszawa
 - ☐ PN-93/Z-15008/01: Oznaczanie wilgotności całkowitej.
 - ☐ PN-97/Z-15009 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego.
 - ☐ PN-97/Z-15012 – Odpady stałe. Przygotowywanie wyciągu wodnego z odpadów zaolejonych.

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2 lipca 1998 roku w sprawie odpadów, które powinny być wykorzystane w celach przemysłowych oraz warunków, jakie muszą być spełnione przy ich wykorzystaniu (Dziennik Ustaw Nr 90, pozycja 573).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania, wykorzystania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (Dz. U. Nr 145 poz. 942)
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. W sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i do ziemi (Dz. U. Nr 116, poz. 503).
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 24 grudnia 1997 roku w sprawie klasyfikacji odpadów (Dz. U. Nr 162, poz. 1135).
- Rozporządzenie Rady Ministrów z 27 grudnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie opłat za składowanie odpadów (Dz. U. Nr 120 poz. 1284)
- Rudolf Z., Mączyński M., Linowski Z., Skalmowski K., 1967: Usuwanie i wykorzystanie odpadków miejskich. Arkady, Warszawa.
- Sheree L. S. 1990: Utylization of MSW incineration ash. GRCDA Journal of Municipal Solid waste Management, Vol. 1, August 1990.
- Skalmowski K. et. al. 1998-2001: Poradnik gospodarowania odpadami. Verlag Dashofer. Warszawa.
- Skalmowski K., i in.: 1983-85: Metody oceny wpływu na środowisko wodne wymywanych zanieczyszczeń z odpadów stałych. Maszynopis. Instytut Inżynierii Środowiska PW. Warszawa.
- Skalmowski K., Wolska K., 1996: Koncepcja zagospodarowania odpadów z odlewni staliwa.. Maszynopis, Warszawa.
- Skalmowski W. 1973: Technologia materiałów budowlanych. Arkady, tom II, Warszawa.
- strona internetowa www.epa.gov
- strona internetowa www.leaching.net
- strona internetowa Z.CH. „FOSFOR” www.fosfory.com.pl
- strona internetowa Z.CH. „POLICE” www.zchpolice.pl
- strona internetowa Z.CH. „WIZÓW” www.wizow.com.pl
- Süsskraut G., Röhricht M., Pfeifer B., Stekete J. 1994: Literaturstudie, Elutionverfahren fuer schwer loesliche organische Schadstoffe in Boden und Abfallproben, ISSN 0944-3304, Wyd. Landesanstalt für Umweltschutz (LfU), Karlsruhe.
- Świniarski J. 1996: Ocena emisji zanieczyszczeń ze skażonych odpadów stałych oraz gruntów za pomocą testów elucyjnych. Mat. Konf. „Popioły a środowisko”. Przegląd dotychczasowych prac naukowo-badawczych – wyniki gospodarczego wykorzystania popiołów. Prądoci m/ Bydgoszczy.
- Van Brakel J. 1975. Powder Technology. vol. 11, p. 205 - 236.
- Velikanow G. P. 1983: Litejnoe Proizvodstvo, nr 11 s. 15-16
- Wierigin N.N. 1962: Osnovy teorii rastworeniija i wymywa solej pri filtracji wody w gornych porodach. W: Inżynierno-geologiczeskie swojstwa gornych porod i metody ich izuczenija. M., AH CCCP, s. 59 - 70.
- Zespół Autorów, 1962: Poradnik Fizyko-Chemiczny. WN-T Warszawa.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

C.115549



400000000076674

**BG Magazyn
Podstawowy**

Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Środowiska

ZAŁĄCZNIKI DO PRACY DOKTORSKIEJ

**Zastosowanie procesu ekstrakcji w technologii unieszkodliwiania
wybranych stałych odpadów przemysłowych.**

Autor: mgr inż. Piotr Manczarski

Promotor:
prof. dr hab. inż. Marek Nawalany

Warszawa, 2001 r.

SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

Załącznik nr 1 zdjęcia mikroskopowe struktur matryc poszczególnych badanych odpadów: 3

Załącznik nr 2 zestawienie graficzne wyników prowadzonych w ramach pracy badań..... 7

ZAŁĄCZNIK NR 1

zdjęcia mikroskopowe struktur matryc poszczególnych badanych odpadów:

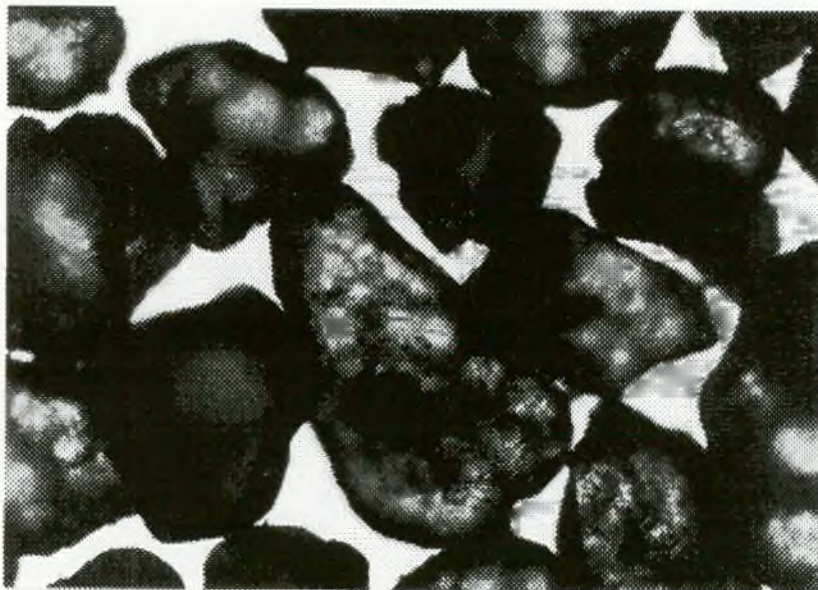
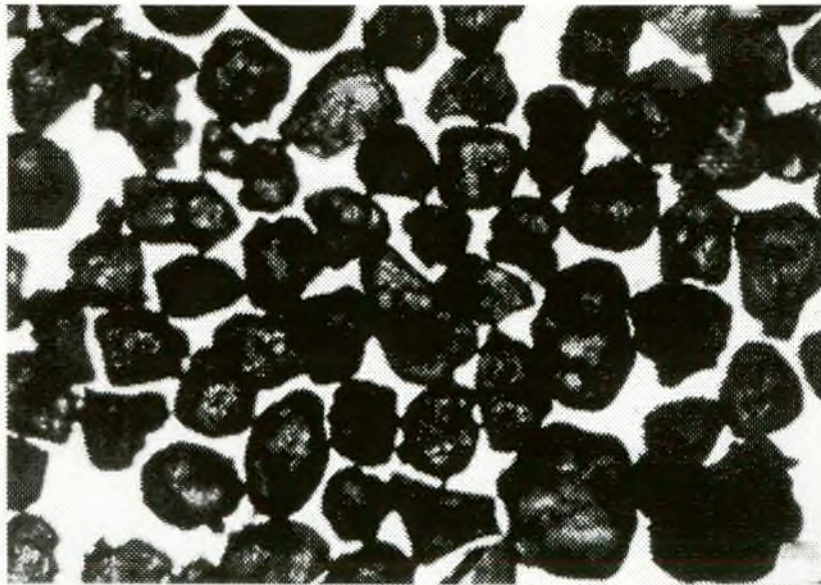
- odpady formierskie, 4
- odpady rdzeniarskie, 5
- popioły lotne z paleniska fluidalnego, 6

powiększenia:

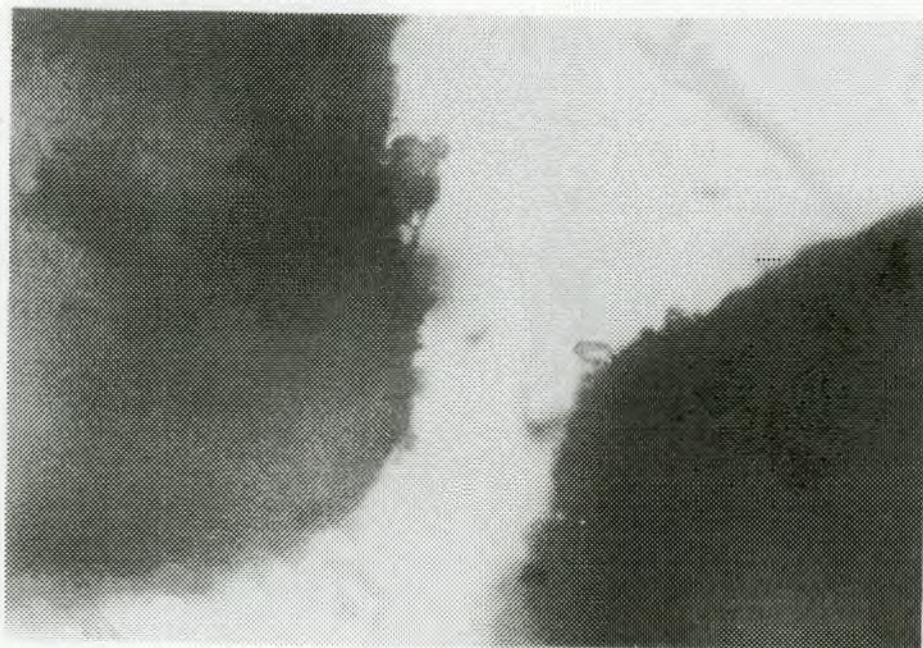
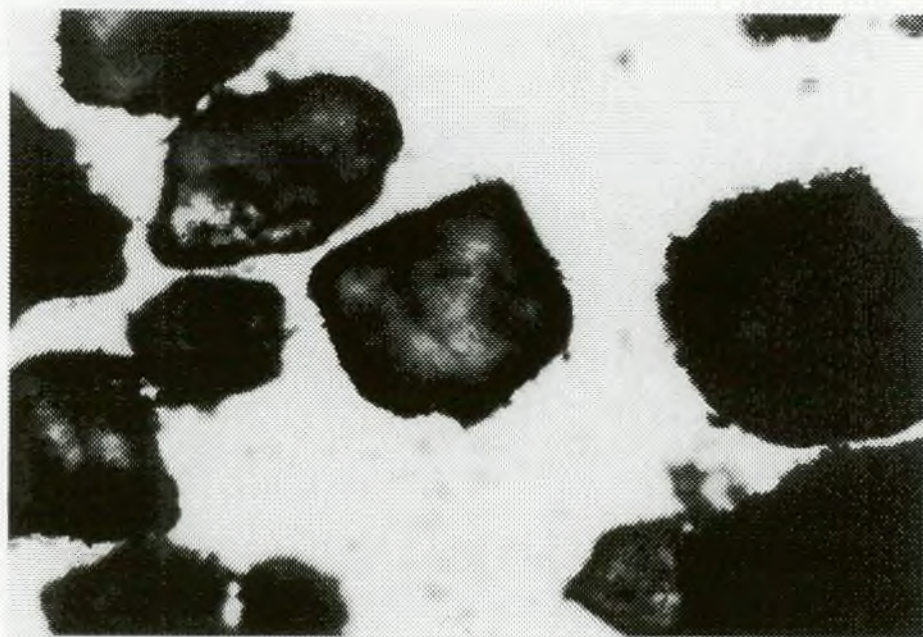
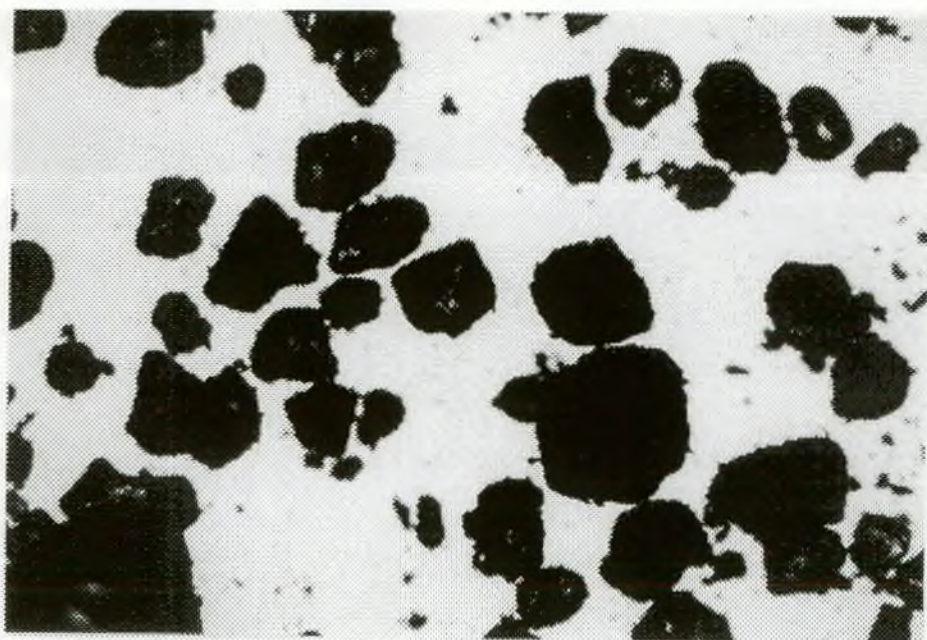
1. 40 x - 1 cm = 250 μ m;
2. 100 x - 1 cm = 100 μ m
3. 400 x - 1 cm = 25 μ m

Masy formierskie SMS (na bazie szkła wodnego)

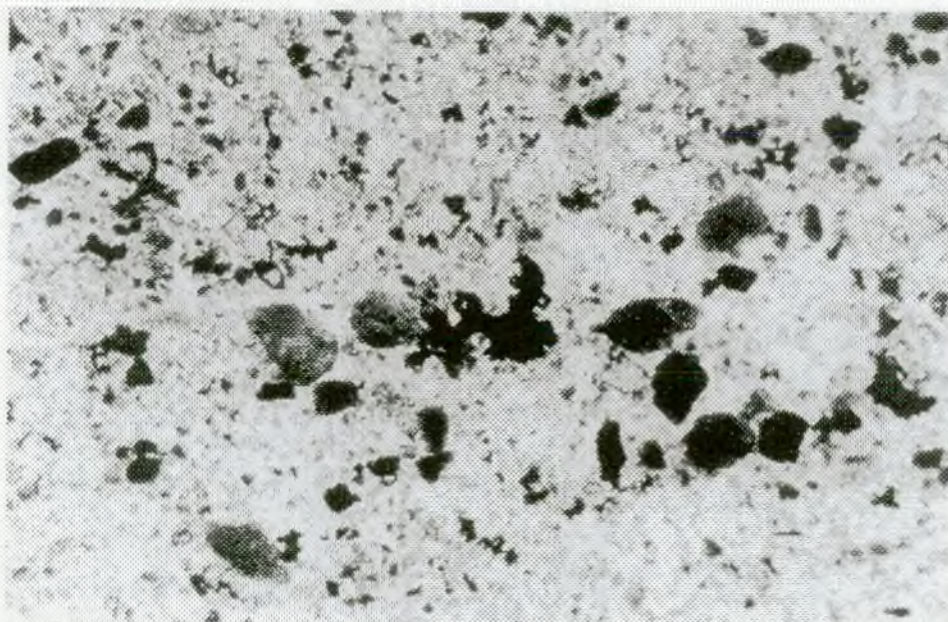
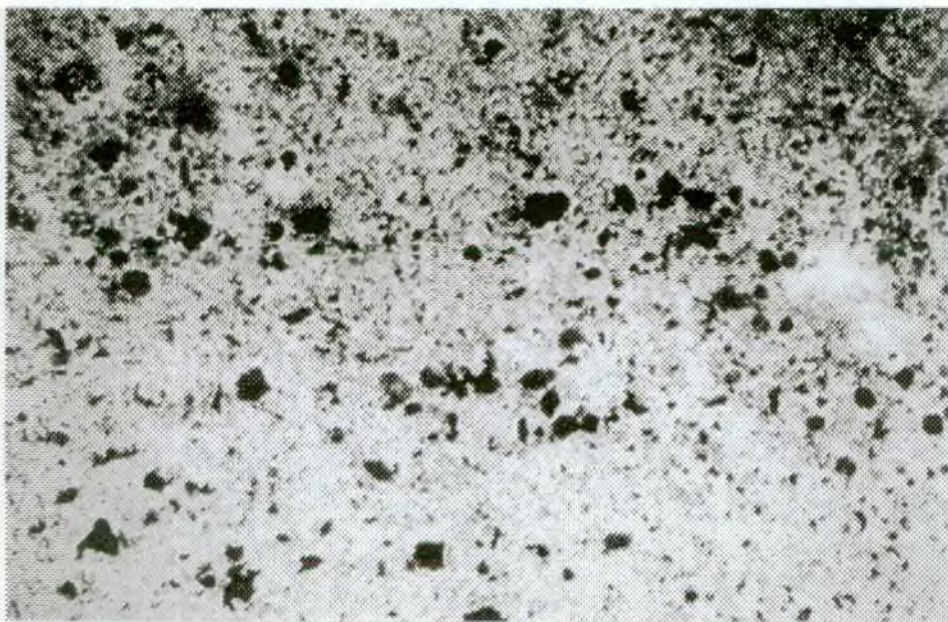
struktura matrycy sferoidalna oraz błonkowe rozmieszczenie ekstrahowanego ciała stałego



Odpady rdzeniarskie na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej
struktura matrycy sferoidalna oraz dyspersyjne rozmieszczenie ekstrahowanego ciała stałego



Popioły lotne z paleniska fluidalnego opalanego węglem kamiennym
ziarna porowatego nośnika wypełnione ekstrahowanym ciałem stałym



ZAŁĄCZNIK NR 2

zestawienie graficzne

wyników prowadzonych w ramach pracy badań.

SPIS WYKRESÓW

1. Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

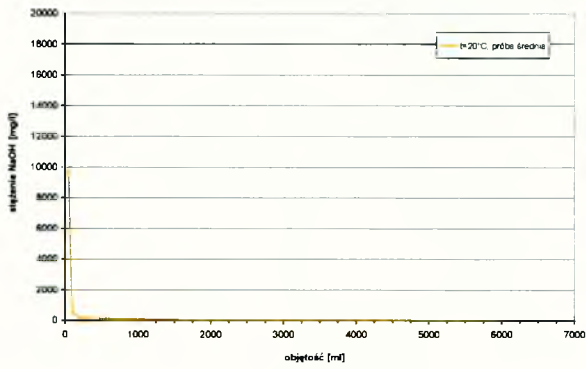
Wykres 1 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH.	10
Wykres 2 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH.	11
Wykres 3 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH.	12
Wykres 4 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=5\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH.	13
Wykres 5 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).	14
Wykres 6 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).	14
Wykres 7 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).	15
Wykres 8 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=5\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).	15

Wykres 9	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).	16
Wykres 10	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).	16
Wykres 11	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).	17
Wykres 12	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=5 °C, próbka średnia – „surowa” – fenole).	17
Wykres 13	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – siarczany).	18
Wykres 14	Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – siarczany).	19
Wykres 15	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji >0,25mm – NaOH).	20
Wykres 16	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji <0,25mm – NaOH).	21
Wykres 17	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji >0,25mm – krzemiany).	22
Wykres 18	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka frakcji <0,25mm – krzemiany).	22
Wykres 19	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji >0,5 mm – fenole).	23
Wykres 20	Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji 0,5-0,25 mm – fenole).	23

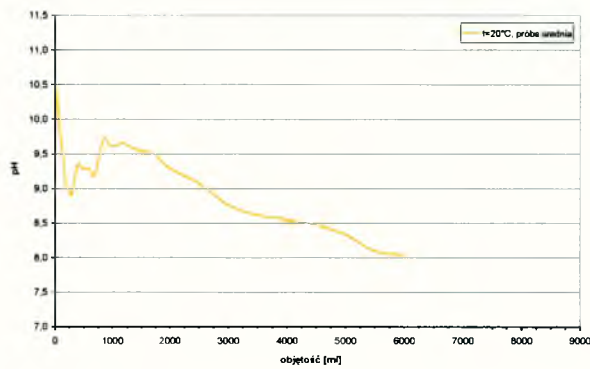
Wykres 21 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 (t=20 °C, próbka frakcji <0,25 mm – fenole).....	24
Wykres 22 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20 °C, próbka frakcji >0,1 mm – siarczany).....	25
Wykres 23 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20 °C, próbka frakcji <0,1 mm – siarczany).....	26

1. Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

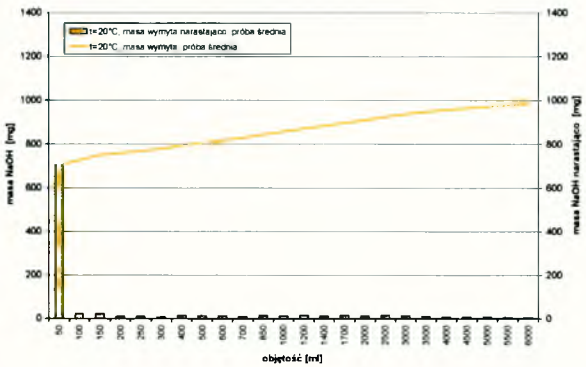
Wykres 1 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).



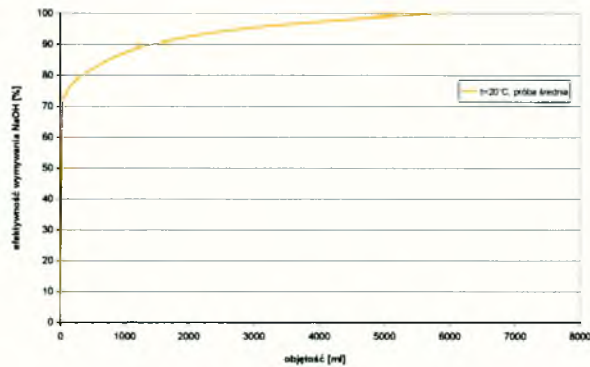
Stężenie NaOH [mg/dm³]



pH

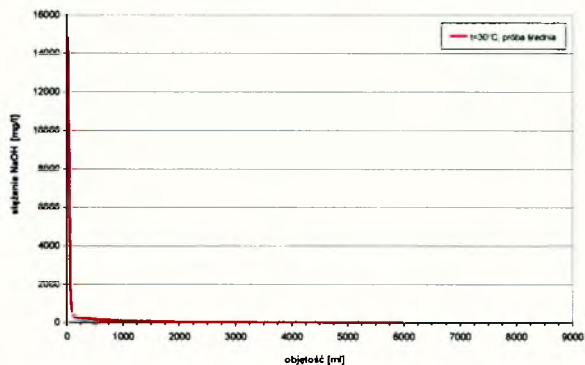


Masa NaOH w próbce [mg] ; masa NaOH narastająco [mg]

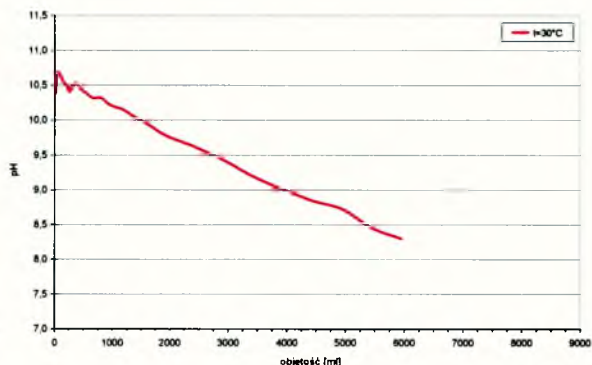


Efektywność wmywania [%]

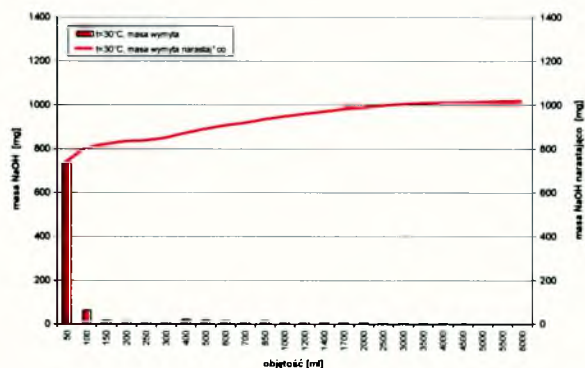
Wykres 2 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=30 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH).



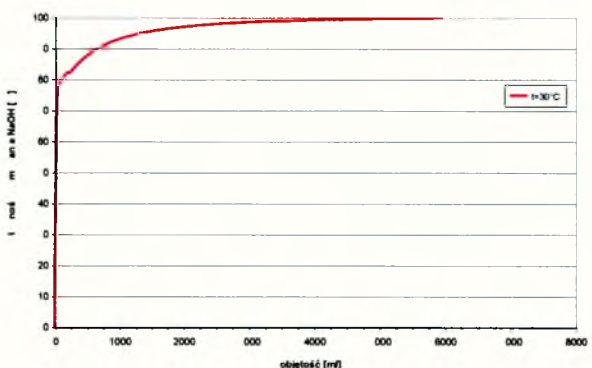
Stężenie NaOH [mg/dm³]



pH

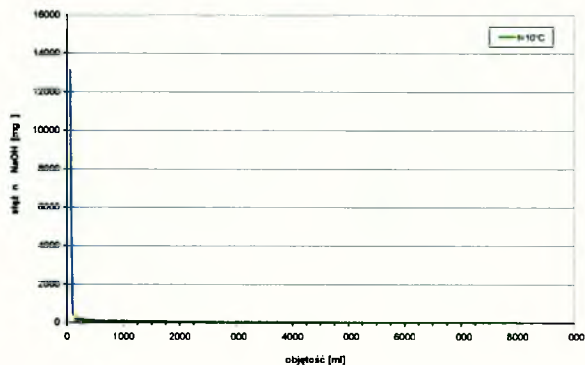


Masa NaOH w próbce [mg]; masa NaOH narastająco [mg]

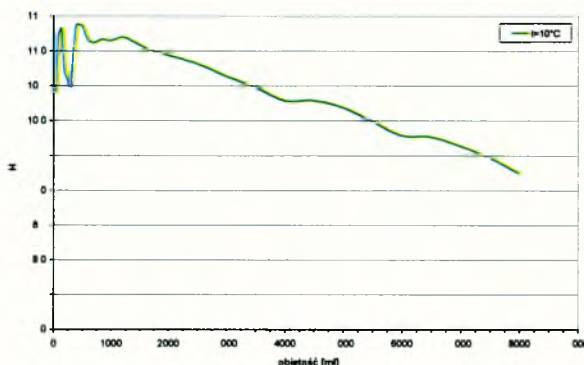


Efektywność wymywania [%]

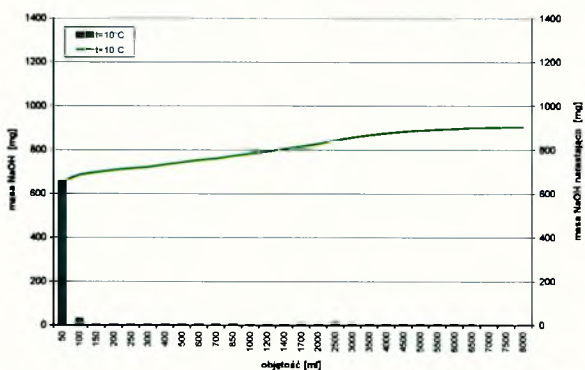
Wykres 3 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego (t=10 °C, próbka średnia – „surowa” – NaOH.



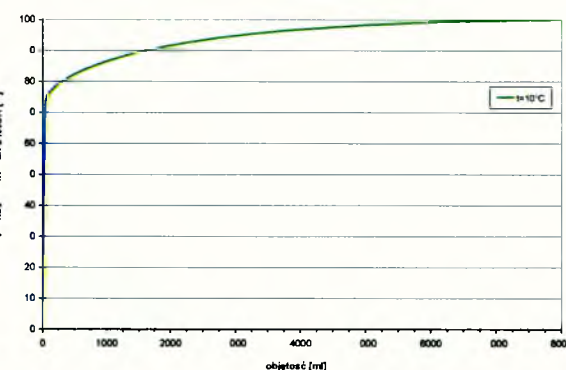
Stężenie NaOH [mg/dm³]



pH

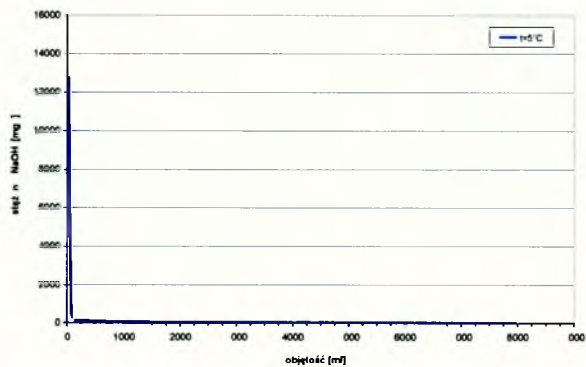


Masa NaOH w próbce [mg]; masa NaOH narastająco [mg]

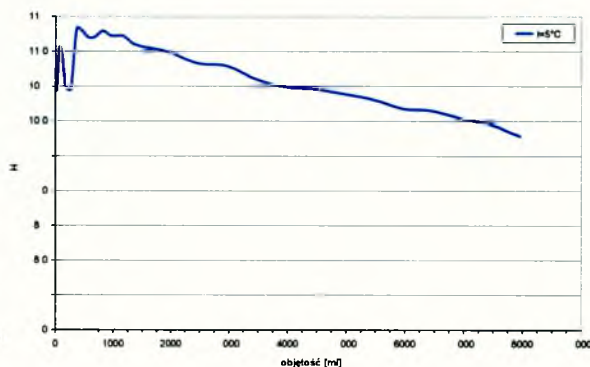


Efektywność wymywania [%]

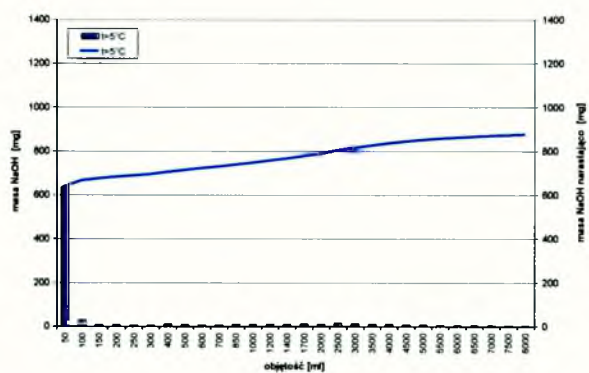
Wykres 4 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=5\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – NaOH).



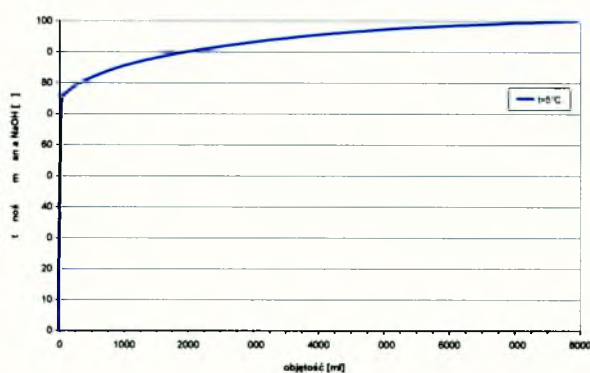
Stężenie NaOH [mg/dm³]



pH

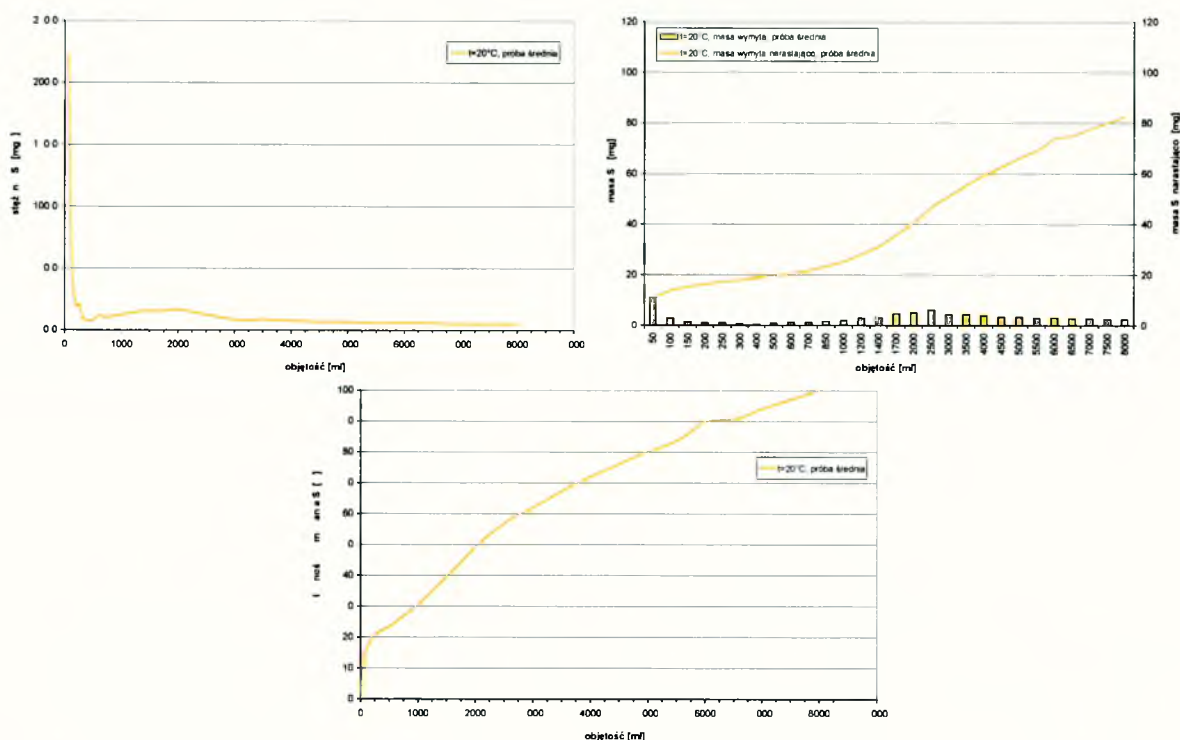


Masa NaOH w próbce [mg]; masa NaOH narastająco [mg]

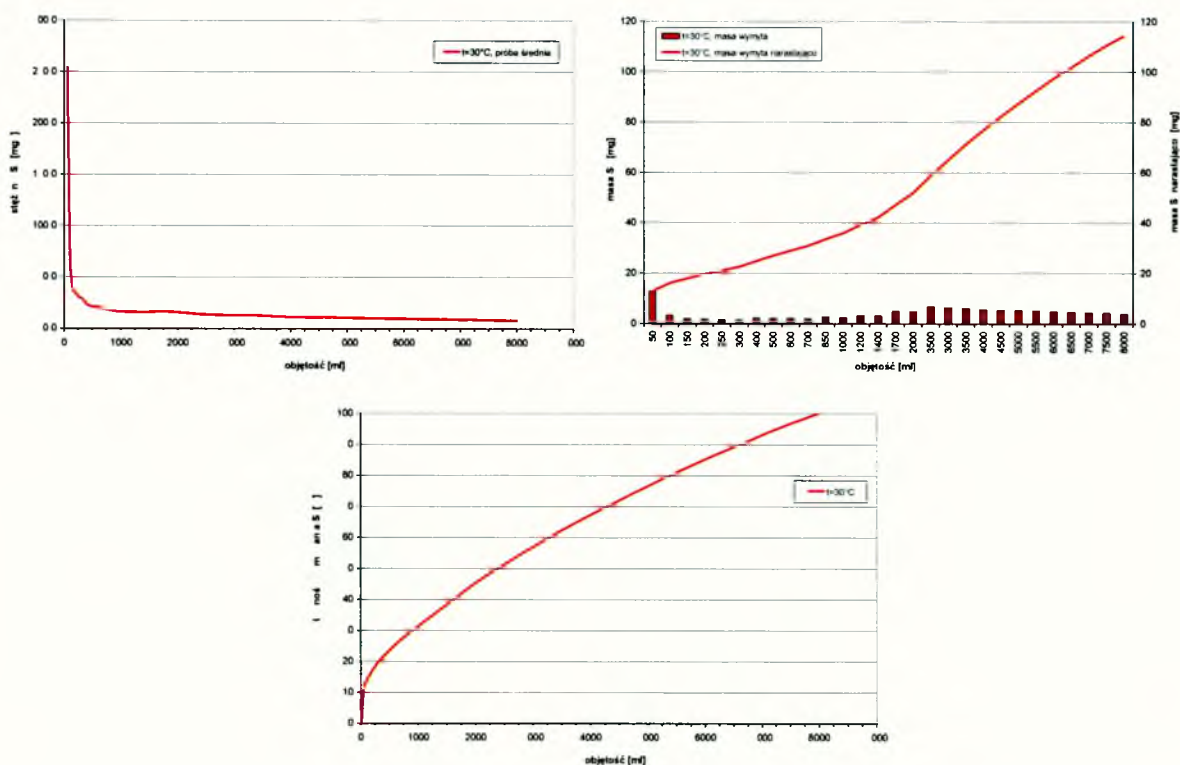


Efektywność wymywania [%]

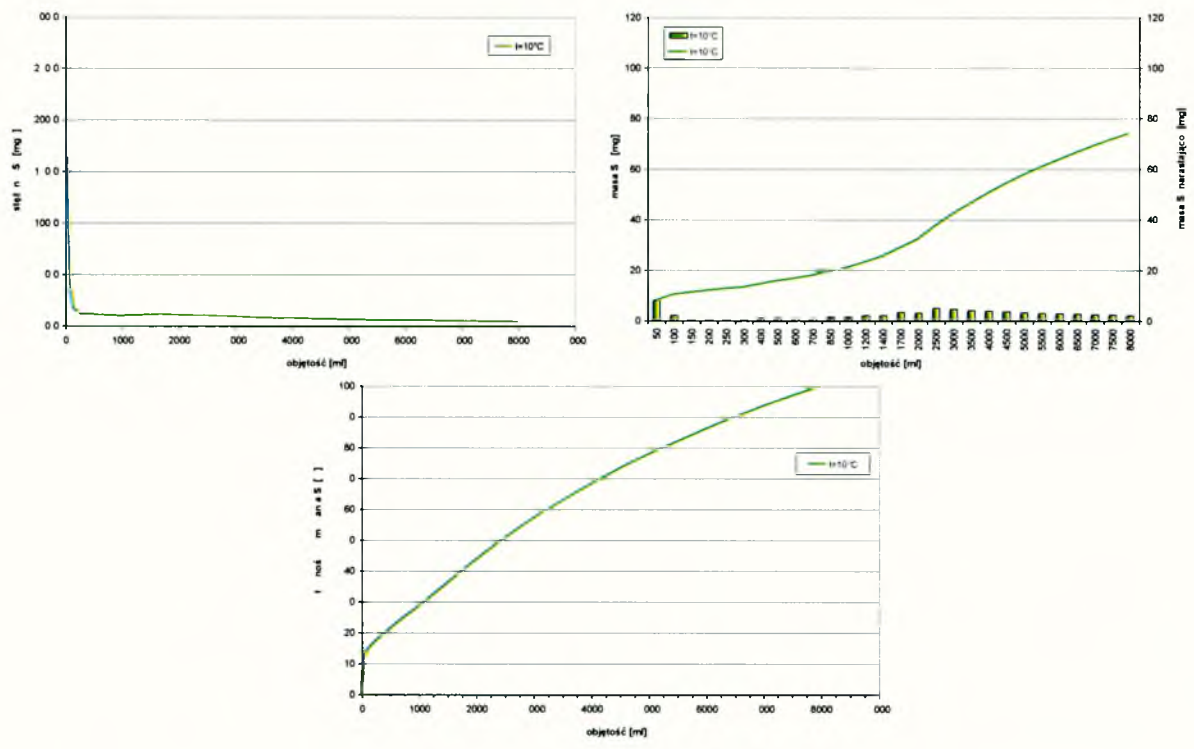
Wykres 5 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).



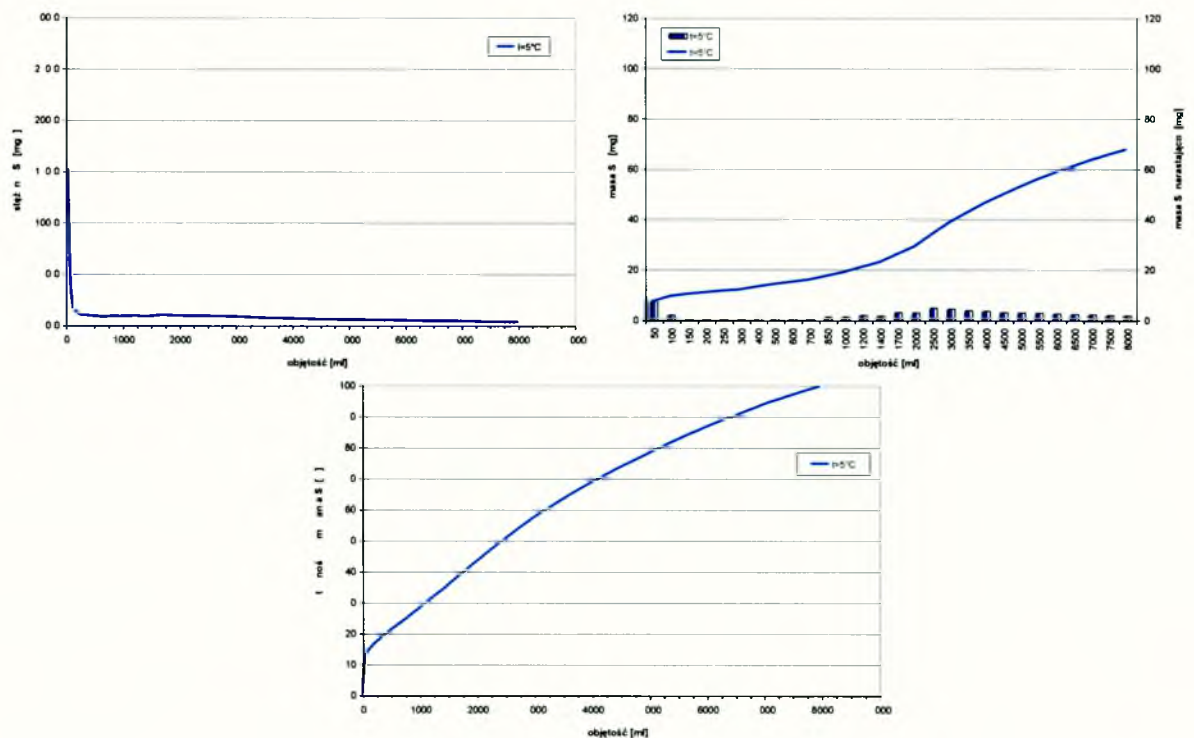
Wykres 6 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).



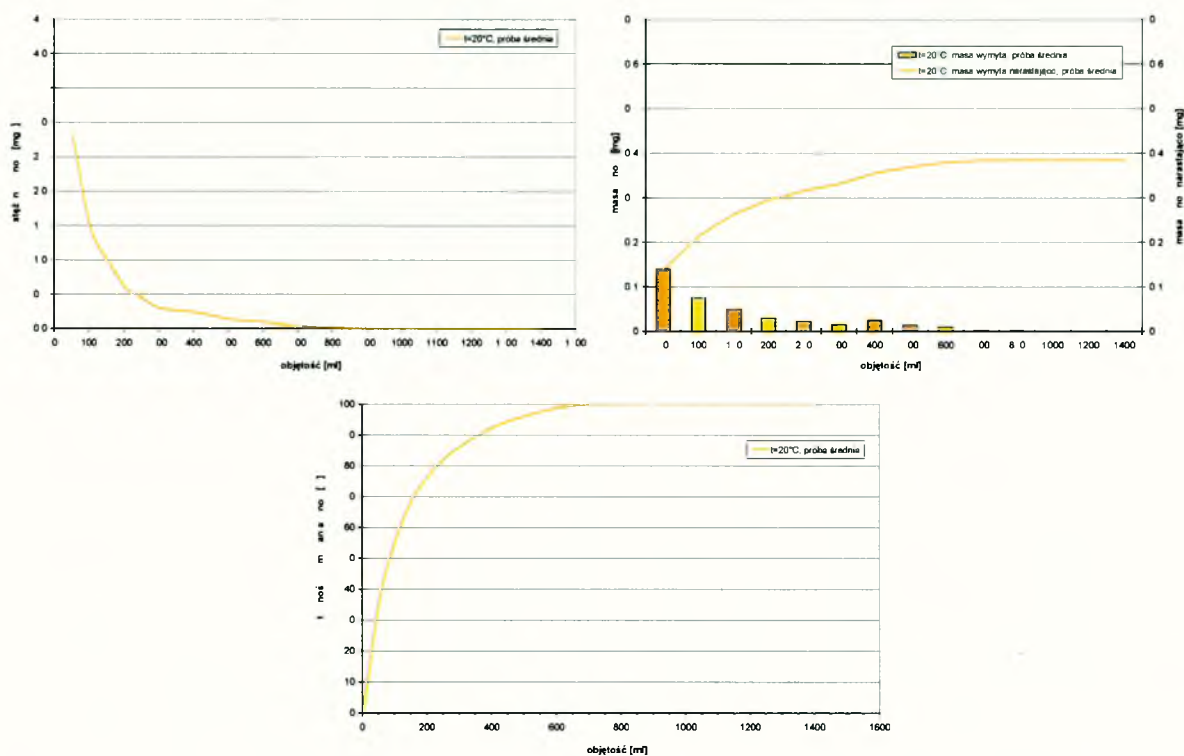
Wykres 7 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=10^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).



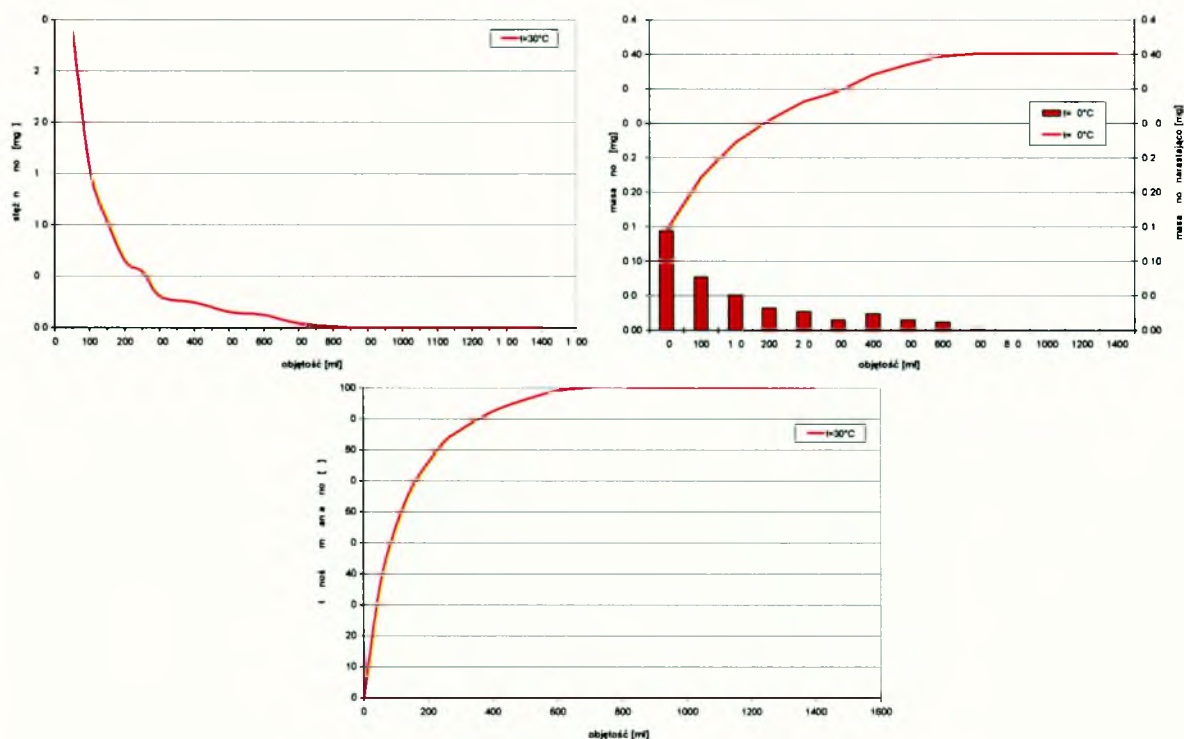
Wykres 8 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskich na bazie szkła wodnego ($t=5^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – krzemiany).



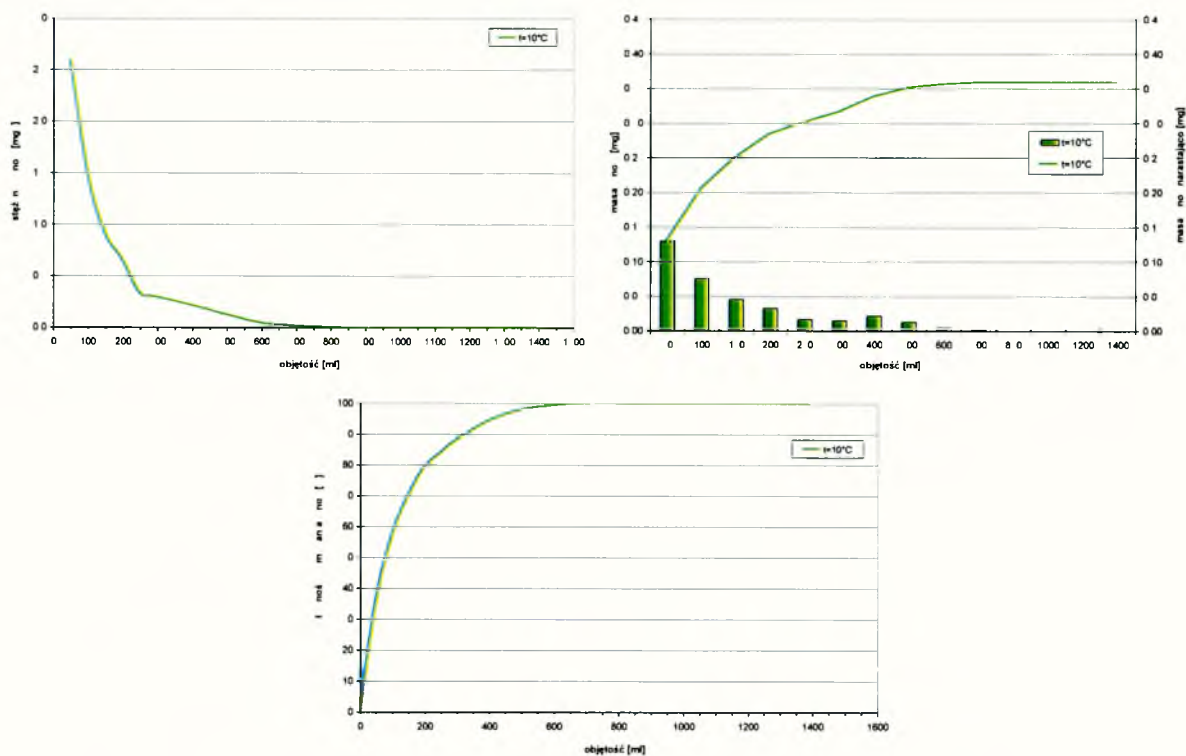
Wykres 9 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole).



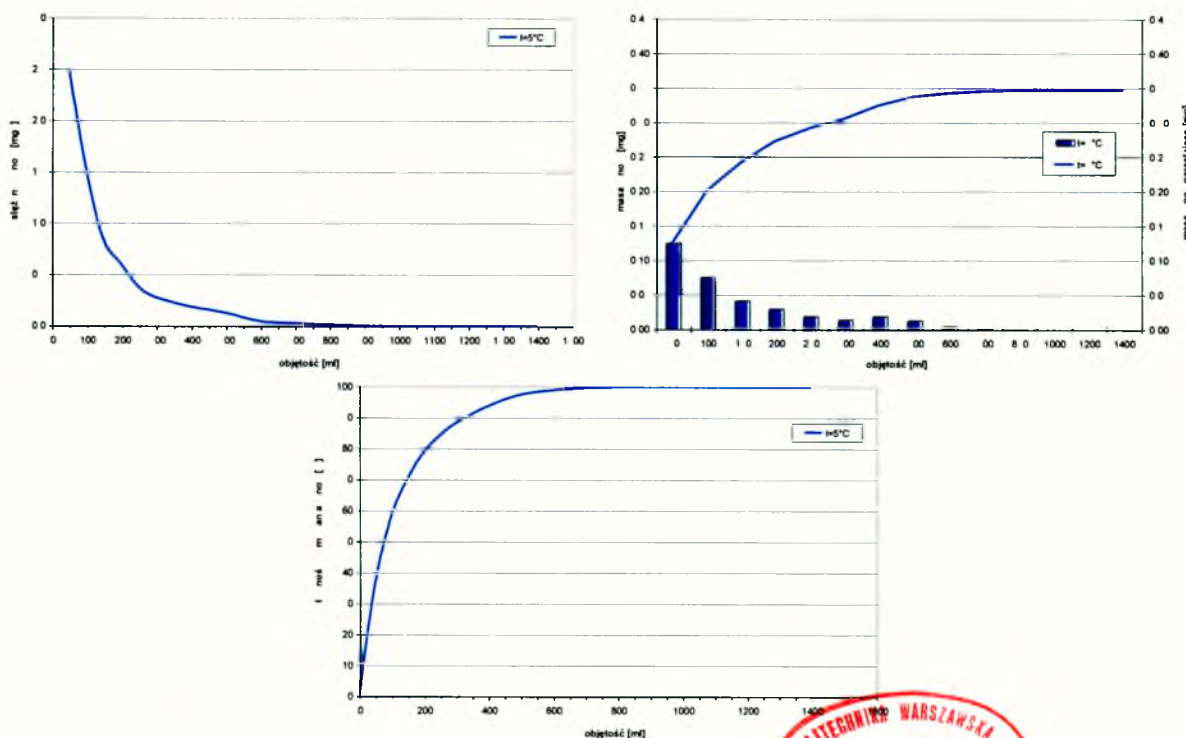
Wykres 10 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole).



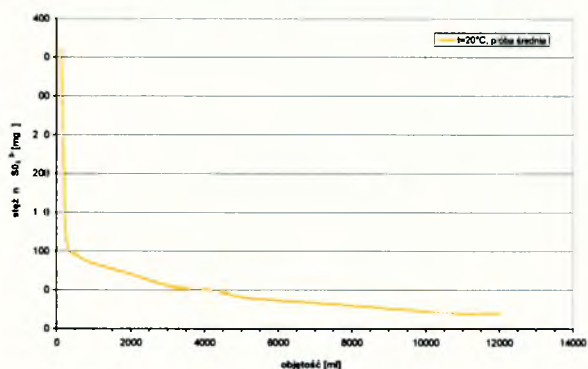
Wykres 11 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=10^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole).



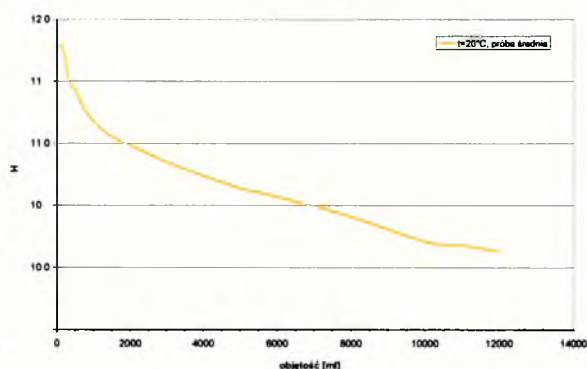
Wykres 12 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=5^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – fenole).



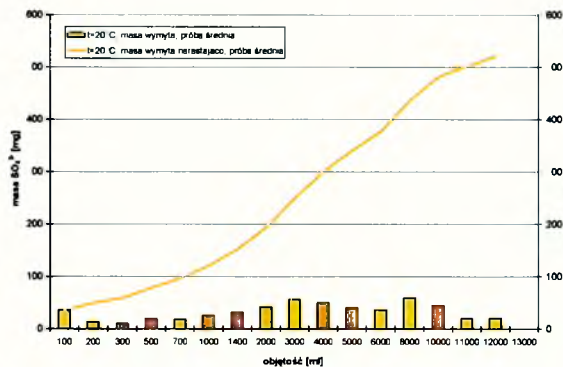
Wykres 13 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego (t=20 °C, próbka średnia – „surowa” – siarczany).



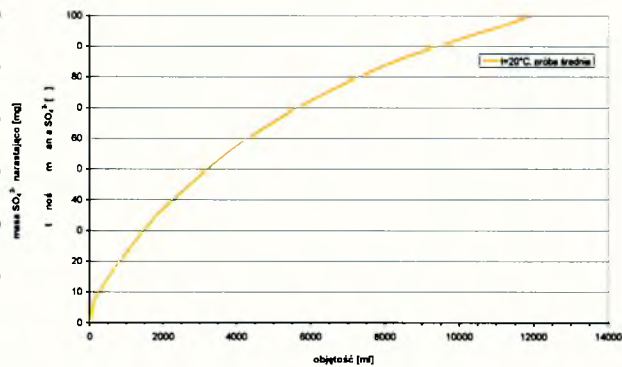
Stężenie siarczanów [mg/dm³]



pH

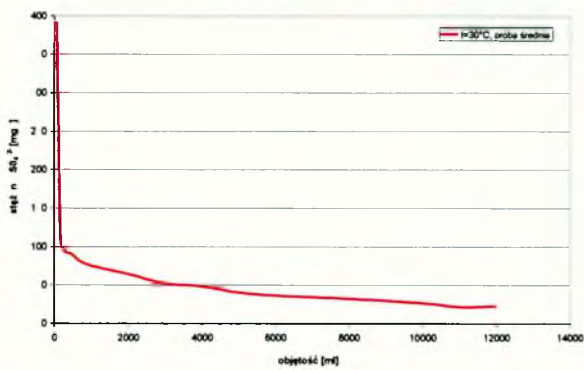


Masa siarczanów w próbce [mg]; masa siarczanów narastająco [mg]

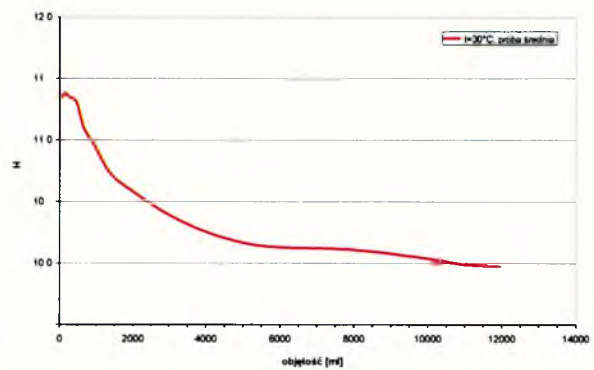


Efektywność wymywania [%]

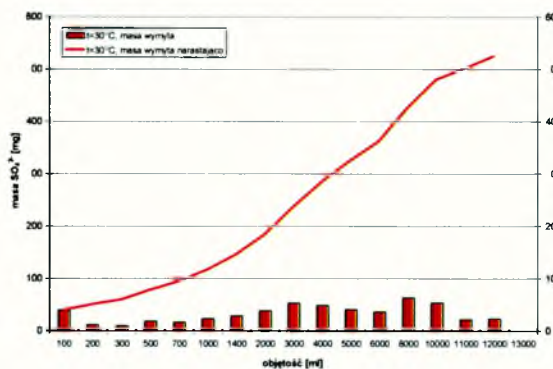
Wykres 14 Badania nad wpływem temperatury na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka średnia – „surowa” – siarczany).



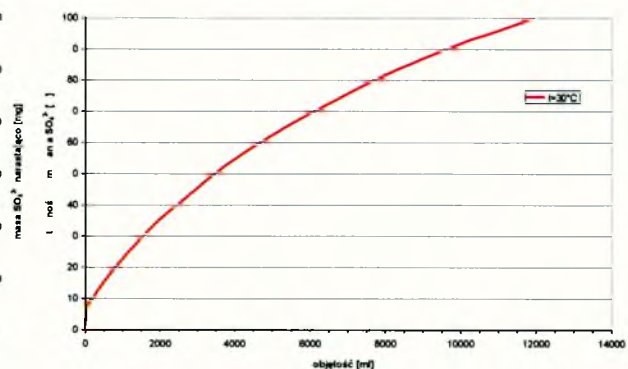
Stężenie siarczanów [mg/dm³]



pH



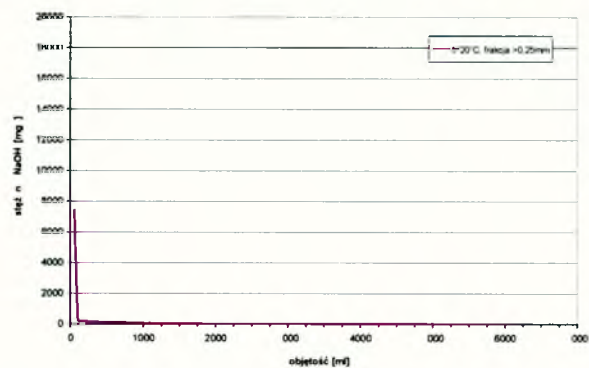
Masa siarczanów w próbce [mg]; masa siarczanów narastająco [mg]



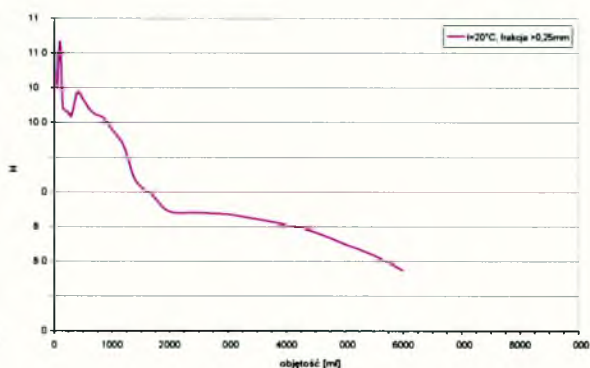
Efektywność wmywania [%]

2. Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów stałych o różnych strukturach matrycy.

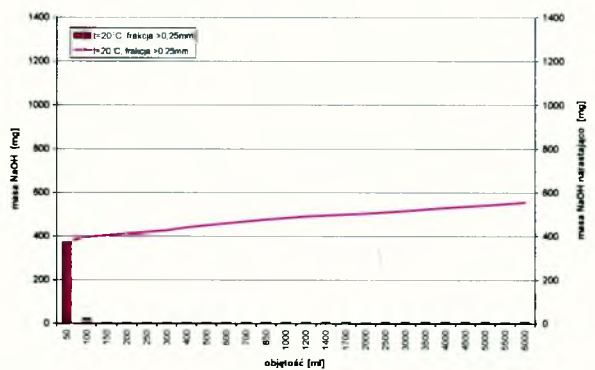
Wykres 15 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $>0,25\text{mm}$ – NaOH).



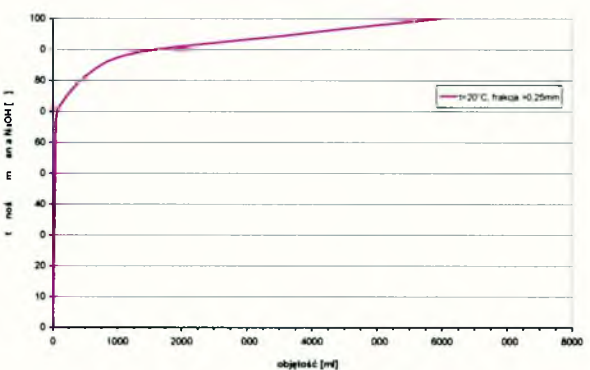
Stężenie NaOH [mg/dm^3]



pH

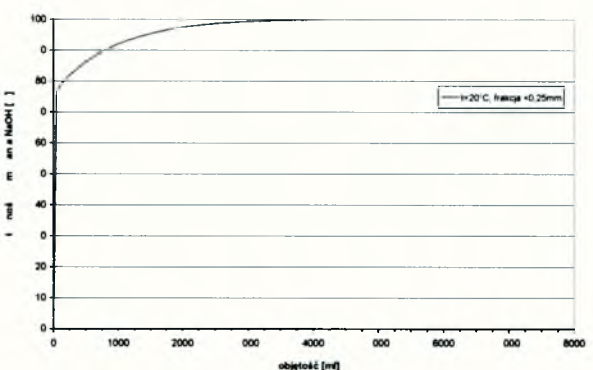
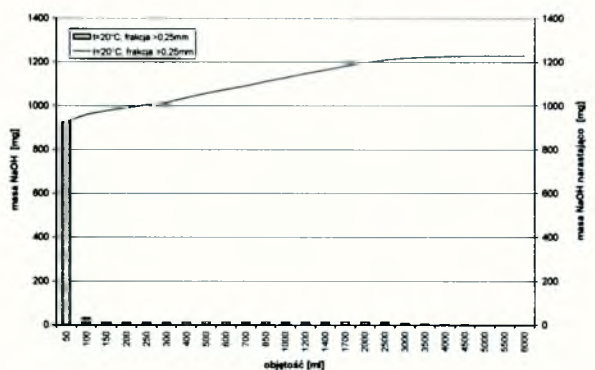
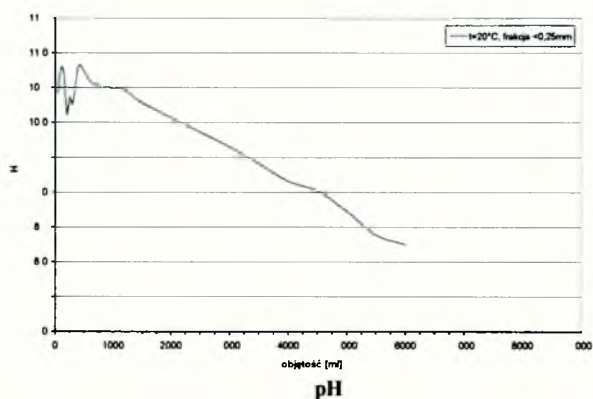
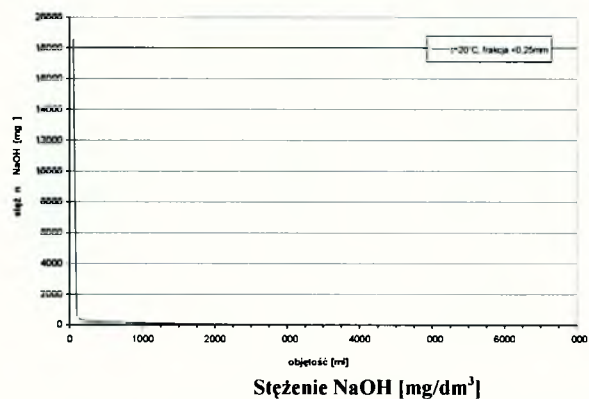


Masa NaOH w próbce [mg]; masa NaOH narastająco [mg]



Efektywność wmywania [%]

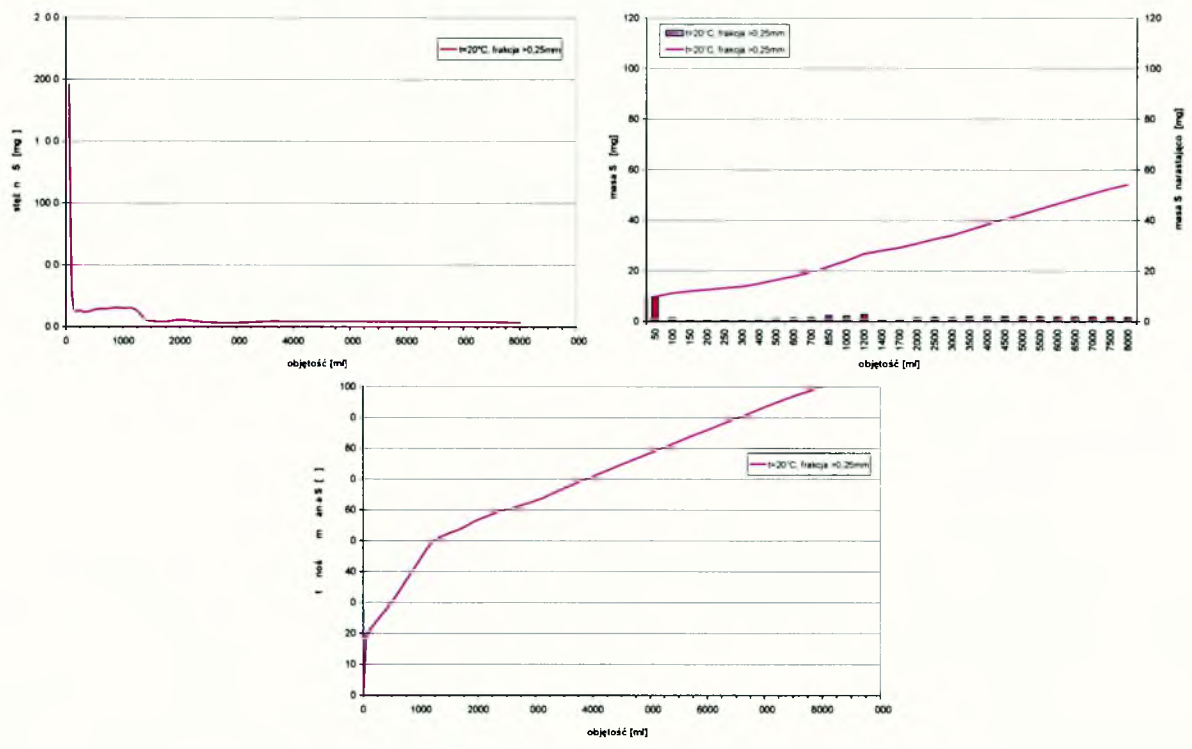
Wykres 16 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $<0,25\text{mm}$ – NaOH).



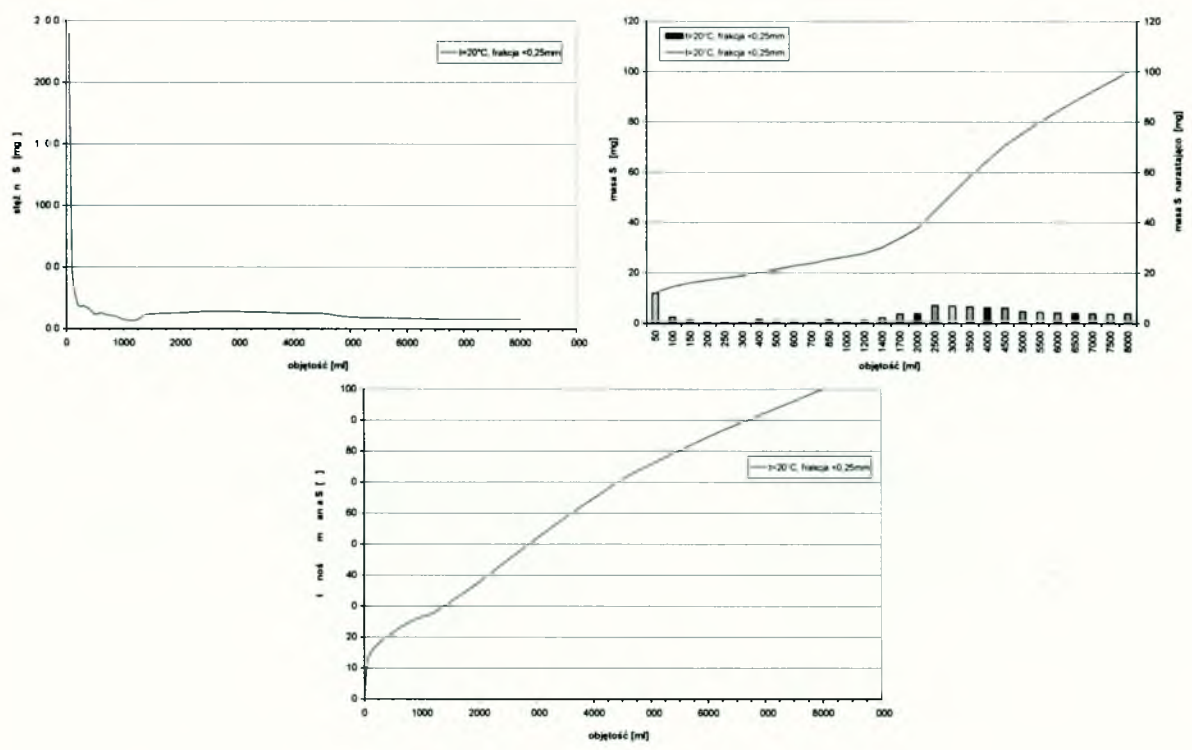
Masa NaOH w próbce [mg] ; masa NaOH narastająco [mg]

Efektywność wymywania [%]

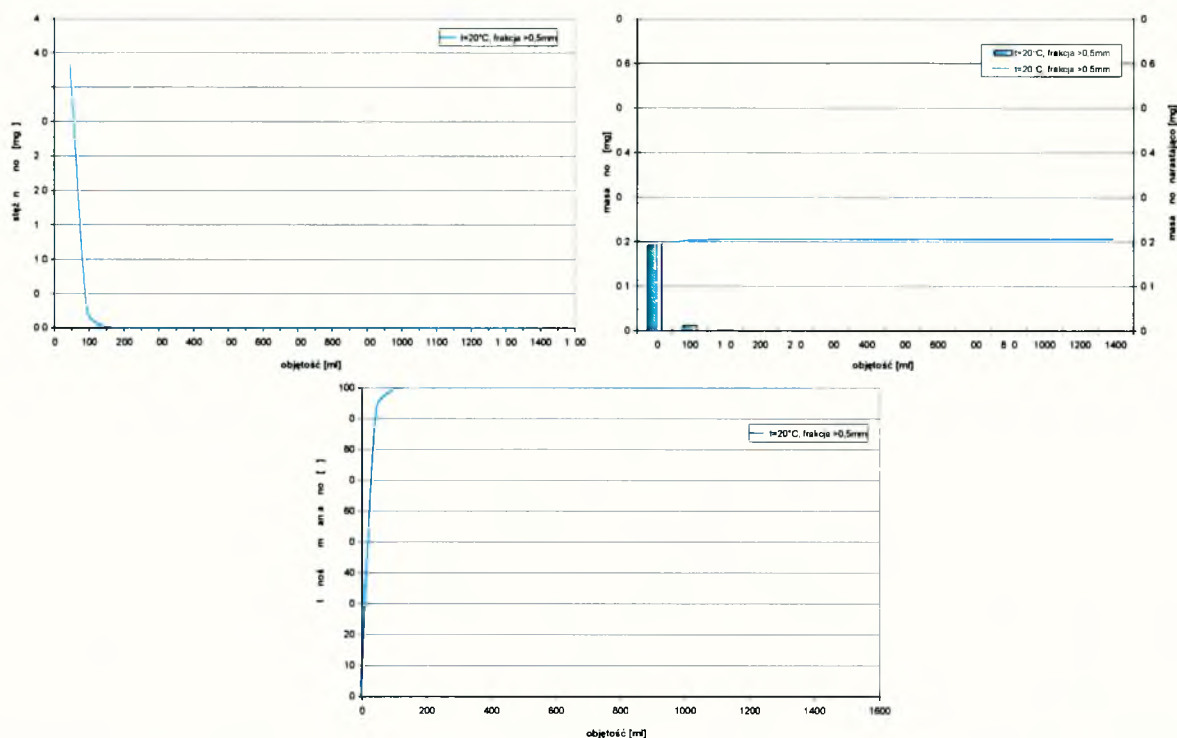
Wykres 17 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $>0,25\text{mm}$ – krzemiany).



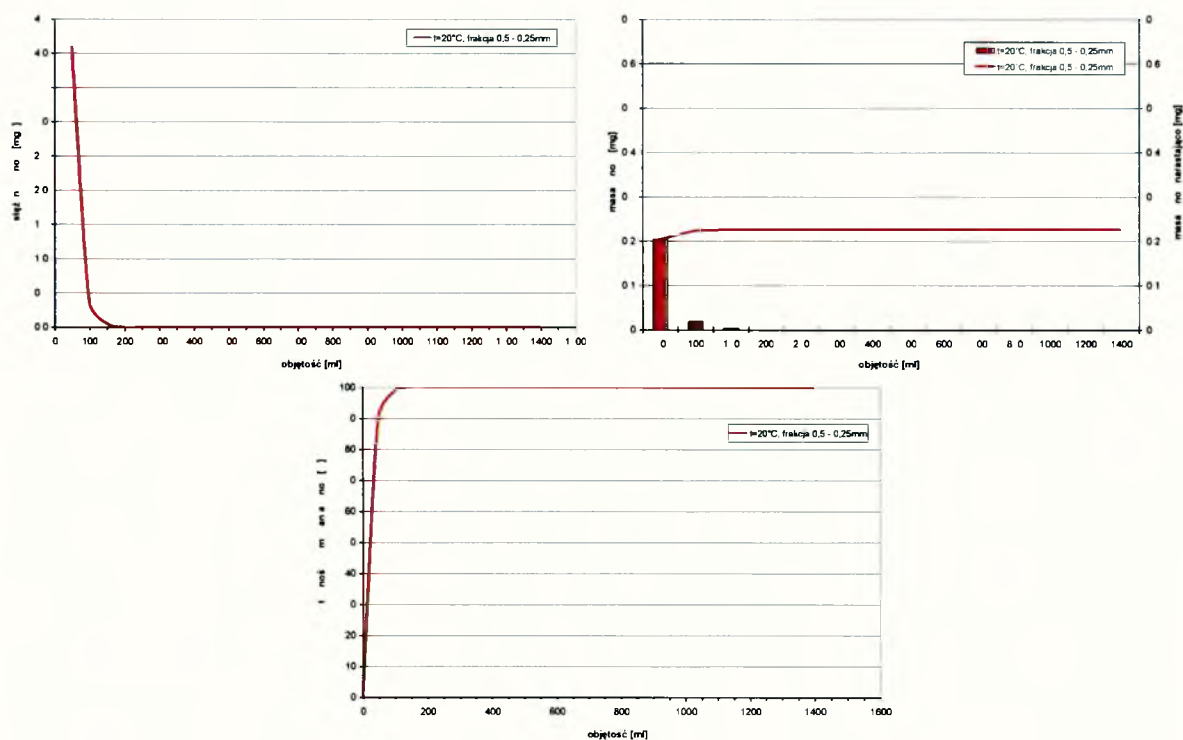
Wykres 18 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów formierskie na bazie szkła wodnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $<0,25\text{mm}$ – krzemiany).



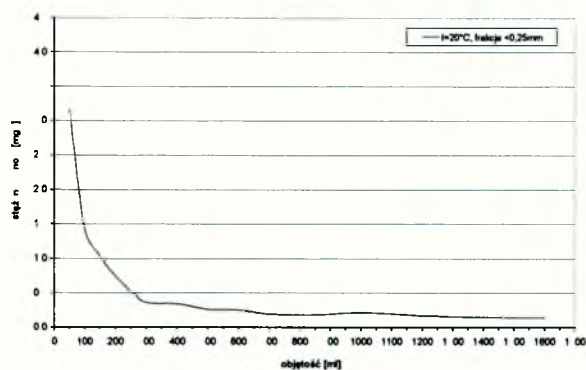
Wykres 19 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $>0,5\text{ mm}$ – fenole).



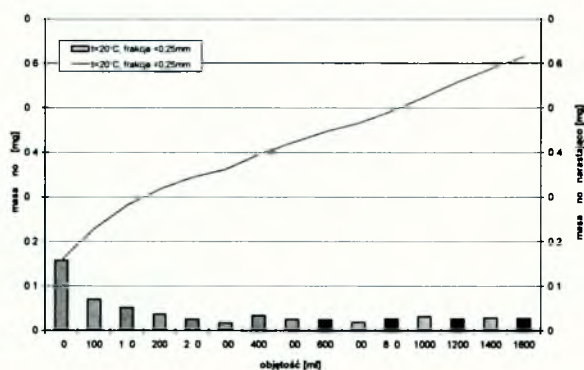
Wykres 20 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $0,5-0,25\text{ mm}$ – fenole).



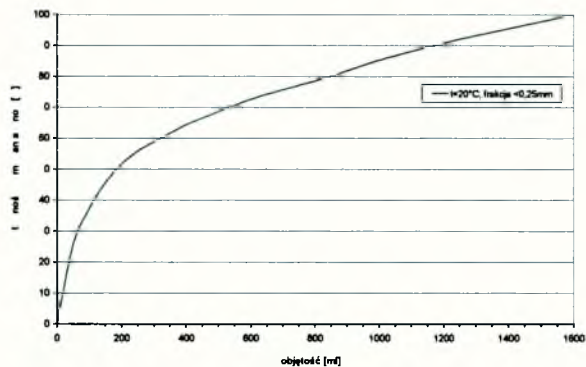
Wykres 21 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wmywania zanieczyszczeń z odpadów rdzeniarskich na bazie żywicy F-130 ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $<0,25\text{ mm}$ – fenole).



Stężenie fenoli [mg/dm³]

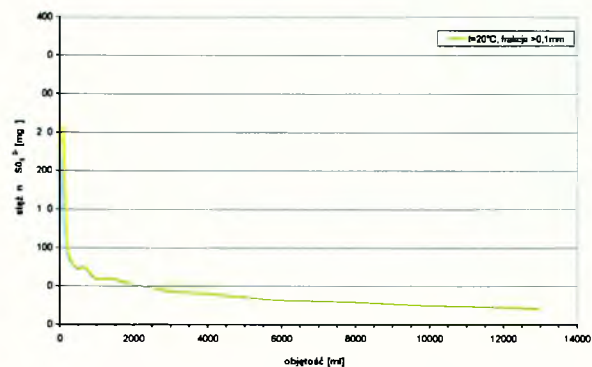


Masa fenoli w próbce [mg]; masa fenoli narastająco [mg]

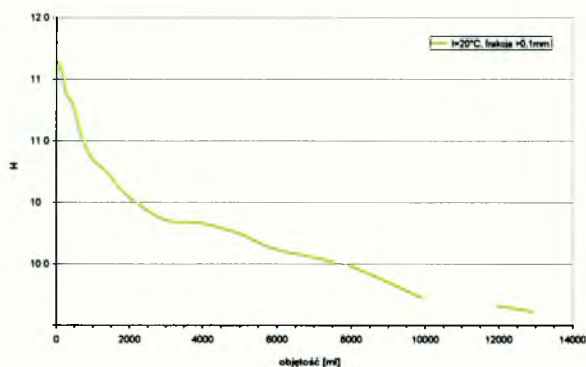


Efektywność wmywania [%]

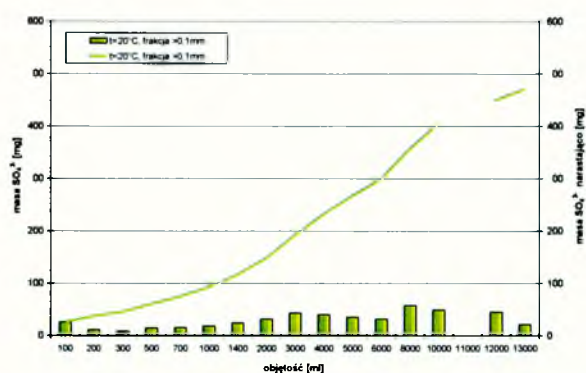
Wykres 22 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $>0,1\text{ mm}$ – siarczany).



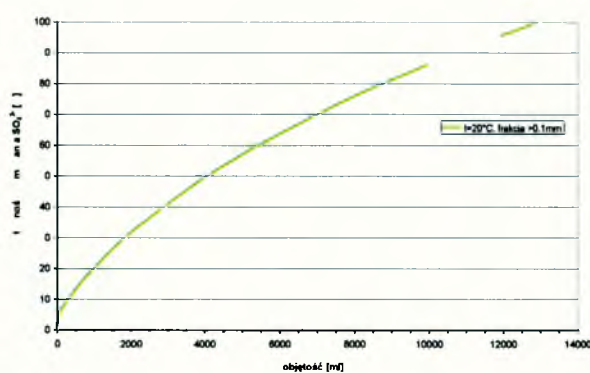
Stężenie siarczanów [mg/dm³]



pH

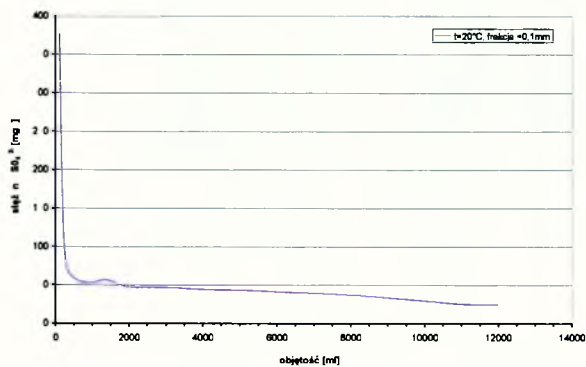


Masa siarczanów w próbce [mg]; masa siarczanów narastająco [mg]

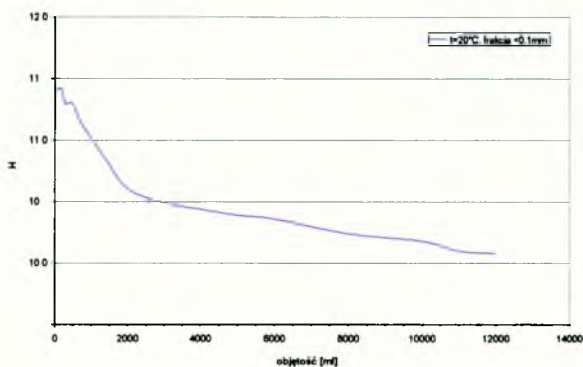


Efektywność wymywania [%]

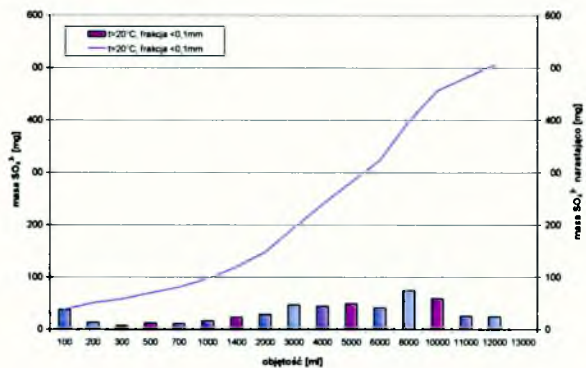
Wykres 23 Badania nad wpływem uziarnienia próbki na kinetykę procesu wymywania zanieczyszczeń z odpadów popiołów lotnych z paleniska fluidalnego ($t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, próbka frakcji $<0,1\text{ mm}$ – siarczany).



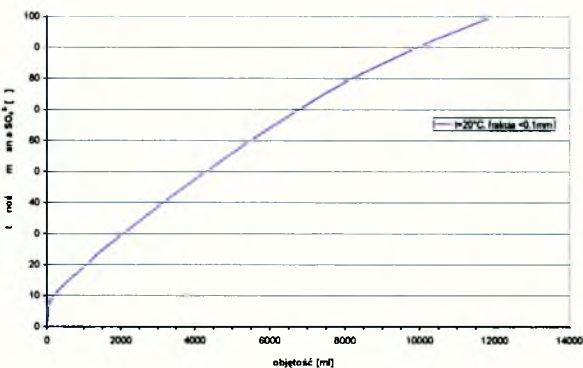
Stężenie siarczanów [mg/dm^3]



pH



Masa siarczanów w próbce [mg]; masa siarczanów narastająco [mg]



Efektywność wymywania [%]

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Politechniki Warszawskiej

C.115549

ZAŁĄCZNIK

**BG Magazyn
Podstawowy**