

Elżbieta GURDZIŃSKA*, Andrzej JAROSIŃSKI**,
Zygmunt KOWALSKI**, Wojciech NATANEK**

ZASTOSOWANIE BŁOTA POCHROMOWEGO W ROLI WYPEŁNIACZA MAS BITUMICZNYCH

Celem pracy była ocena przydatności błota pochromowego w roli wypełniacza do mas bitumicznych. Ilość lepiszcza do mieszanki mineralnej ustalono na podstawie współczynników doświadczalnych. Określono właściwości fizykochemiczne mas zalewowych i drogowych. Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych była poniżej wartości dopuszczalnych przez normy. Uzyskane rezultaty badań zostaną wykorzystane w próbach przemysłowych.

1. WSTĘP

Zagospodarowanie odpadów pochromowych od wielu lat stanowi istotny problem w skali światowej. Pośród tej grupy odpadów znaczna część przypada na odpady powstające w procesie wytwarzania dwuchromianu sodu. Zarówno ze względu na dużą ilość powstającego odpadu tzw. błota pochromowego, jak i wysoką zawartość w nim związków chromu Cr(III) i Cr(VI) w ogólnym bilansie wpływa to niekorzystnie na ekonomikę procesu wytwarzania dwuchromianu sodu. Wiąże się to ponadto z zapewnieniem dużej powierzchni składowisk, ze znacznymi kosztami związanymi z zabezpieczeniem składowisk i opłatami za składowanie toksycznych odpadów.

Pomimo licznych prac nad zagospodarowaniem błota pochromowego nie udało się do chwili obecnej całkowicie rozwiązać powyższego problemu. Badania prowadzone są zasadniczo w dwóch kierunkach: pierwszy – unieszkodliwienie toksycznych związków chromu Cr(VI) oraz drugi – zagospodarowanie omawianego odpadu, w szczególności wykorzystując zawarte w nim związki chromu, żelaza, magnezu i inne. Jednym z najbardziej racjonalnych rozwiązań jest zastosowanie błota pochromowego do produkcji chromianu sodu. Taki sposób wykorzystania odpadu rozwiązuje równocześnie cały kompleks zagadnień ekonomicznych, a mianowicie: zmniejszenie materiałochłonności procesu, zmniejszenie stopnia zagrożenia dla środowiska, obniżkę kosztów produkcji i zwolnienie nakładów inwestycyj-

*Instytut Chemii Politechniki Warszawskiej, 09-400 Płock, ul. Łukasiewicza 17.

**Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej, 31-155 Kraków, ul. Warszawska 24.

nych przeznaczonych na transportowanie odpadu na składowiska i ich budowę (Kowalski 1990), przy takim rozwiązaniu istnieje jednak możliwość zutylizowania jedynie części odpadu.

Ponadto były prowadzone prace nad wzbogacaniem błota pochromowego w chrom metodami grawitacyjnymi i magnetycznymi (Brożek i inni 1988). Frakcje ubogie w chrom można wykorzystać w procesie wytwarzania kruszyw lekkich typu keramzyt (Natanek 1982), a koncentrat do produkcji związków chromu. Przydatność tych metod została potwierdzona licznymi próbami w skali póltechnicznej i przemysłowej, lecz nie zostały one wdrożone.

Prowadzono również liczne badania nad wykorzystaniem różnych innych odpadów przemysłowych jako wypełniacz do mas bitumicznych. W roli wypełniacza stosowano odpady pogalwanizerskie, żużle hutnicze, fosfogipsy, wapno pokarbidowe itp. (Milczarska i in. 1987).

Spośród wyżej wymienionych odpadów szczególną przydatność do mas bitumicznych wykazują odpady pogalwanizerskie (Zieliński i in. 1988). Z analizy właściwości fizykochemicznych błota pochromowego po redukcji termicznej i odpadów pogalwanizerskich wynika duże podobieństwo i należy sądzić, że także błoto pochromowe powinno spełniać warunki stawiane wypełniaczom do mas bitumicznych.

Z powyższych przesłanek wynika cel pracy a mianowicie możliwości zastosowania błota pochromowego jako wypełniacza do mas bitumicznych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Charakterystyka surowców i metodyka badań

Do badań zastosowano dwie partie zredukowanego błota pochromowego o uziarnieniu poniżej 0,315 mm pochodzące z Z.Ch. *Alwernia*. Skład błota przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny zredukowanego błota pochromowego stosowanego do prób

Symbol składnika	Zawartość w % wagowych	
	I	II
Cr(VI)	0,03	0,02
Cr ₂ O ₃	7,1	6,3
SiO ₂	7,6	7,6
Al ₂ O ₃	7,1	7,1
Fe ₂ O ₃	9,6	9,0
CaO	27,7	27,6
MgO	29,6	29,0
C	9,5	11,0

Masy zalewowe

W pierwszej serii pomiarowej zastosowano błoto pochromowe w ilości 5% jako wypełniacz do asfaltowej masy zalewowej stosowanej do uszczelniania płyt fundamentowych, dachów, stropów i spoin poziomych. Jako składniki masy zastosowano: asfalt przemysłowy, odpad polimeru, plastifikator, masę gumowo asfaltową, arsil, i mączkę wapienną.

Składniki dozowano do laboratoryjnego mieszalnika w odpowiedniej kolejności i mieszano w temp. 120–190 °C przez okres 5 h. Następnie masę studzono i poddawano pełnym badaniom normowym (BN-86/6753-09).

Masy drogowe (warstwa wiążąca)

W drugiej serii pomiarowej zastosowano błoto pochromowe w ilości 5% jako wypełniacz do warstwy wiążącej masy drogowej. Jako składniki masy zastosowano: smołę drogową, asfalt drogowy, piasek, żwir i pospółkę, grys oraz wypełniacz kamienny.

Składniki mieszanki dobierano tak, aby ich krzywe uziarnienia mieściły się w polach ograniczonych krzywymi granicznymi najlepszego uziarnienia zgodnie z normą (BN-74/8934-06).

Ilość lepiszcza w stosunku do mieszanki mineralnej L_{kw} % wag. ustalono na podstawie współczynników doświadczalnych ze wzoru:

$$L_k = ax + by + cz \quad (1)$$

gdzie: x, y, z – współczynniki doświadczalne zapotrzebowania lepiszcza D-70, $x = 0,227, y = 0,067, z = 0,027$

a – zawartość wypełniacza i kruszywa frakcji 0–0,075 mm w mieszance, % wagowe

b – zawartość kruszywa frakcji 0,075–2 mm w mieszance, % wagowe

c – zawartość kruszywa frakcji powyżej 2 mm w mieszance, % wagowe

Ilość lepiszcza w stosunku do masy mineralno-bitumicznej L_m w % wagowych przeliczono wg. wzoru:

$$L_m = \frac{100 \cdot L_k}{100 + L_k} \quad (2)$$

Próbkę kruszywa w ilości zgodnej z recepturą suszono, następnie kruszywo mieszano z napełniaczem i błotem pochromowym. Do tak przygotowanej masy wprowadzano ogrzany asfalt i całość mieszano w temperaturze 160 °C, czas wykonywania masy wynosił około 2 h. Następnie wykonano badania przyczepności masy do kruszywa metodą Riedel-Webera zgodnie z normą (BN-70/8931-08) polegające na gotowaniu kruszywa otoczonego masą bitumiczną w wodzie destylo-

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych

Właściwość	Błoto I	Błoto II
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	1341	1311
Temperatura mięknięcia [0 °C]	78	79
Spływność w 60 °C pod kątem nachylenia 15° w ciągu 30 min [mm]	0	0
Rozlewność [cm]	38	31
Zdolność wypełniania szczelin [mm]	+	+
Wytrzymałość na zrywanie [MPa]	0,16	0,15
Rodzaj zerwania	kohezyjne	kohezyjne
Wytrzymałość na uderzenia w temp. 20 °C z wysokości 2,5 m	+	+
Penetracja w 25 °C [°P]	40	41

wanej w ciągu 3 min. Po ostygnięciu odlewano wodę a badaną próbkę przenoszono na bibułę filtracyjną i obserwowano wygląd po 24 h.

W celu sprawdzenia zawartości metali ciężkich w otrzymanych masach sporządzono wyciągi wodne z poszczególnych mas. Sposób sporządzenia wyciągów był następujący: Próbkę masy w ilości 50 g wprowadzano do kolby na 500 cm³ zalewano 250 cm³ wody destylowanej i wytrząsano przez 15 min. Następnie po odstaniu zebrano wodę znad próbki, czynność tę powtarzano czterokrotnie aż do uzyskania 1 dm³ wyciągu.

Otrzymane wyciągi poddano analizie na zawartość: Cr, Fe, Pb, Cd, Cu, Zn stosując metodę absorpcji atomowej, a pomiary wykonano na aparacie Perkin-Elmer 370. Dodatkowo Cr(VI) oznaczano metodą kolorymetryczną aparatem Spekol 11 firmy Carl Zeis Jena stosując jako wskaźnik dwufenylokarbazyd.

2.2. Wyniki i ich omówienie

Otrzymane masy bitumiczne przebadano zgodnie z obowiązującymi normami i określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne.

Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych otrzymanych z dodatkiem błota pochromowego przedstawiono w tabeli 2.

Właściwości fizykochemiczne mas zalewowych otrzymanych z dodatkiem zredukowanego błota pochromowego spełniają wymagania normowe zarówno dla wypełniania szczelin o szerokości od 5–10 mm, jak i od 10–40 mm. Konsystencja masy jest jednorodna i przy podgrzaniu do temp. 160–180 °C daje się łatwo rozprowadzać.

Właściwości fizykochemiczne masy drogowej również spełniają wymagania normowe i przyczepność do grysu po 24 h oznaczona metodą Riedel-Webera jest bardzo dobra. Kruszywo nie odlepia się od masy i sklejenie jest wystarczające.

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z mas drogowych i zalewowych

Ilość pierwiastka [mg/dm ³] w próbce	Cr	Cr(VI)	Fe	Pb	Cd	Cu	Zn
Masa drogowa + błoto I	0,2	0,48	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa drogowa + błoto II	0,1	0,23	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa zalewowa + błoto I	0,05	brak	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002
Masa zalewowa + błoto II	0,02	brak	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,002

Analizę na zawartość metali ciężkich w wyciągach wodnych uzyskanych z mas drogowych i zalewowych przedstawiono w tabeli 3.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zawartość metali ciężkich w odciekach wodnych uzyskanych z mas mieści się w granicach norm dla wód powierzchniowych. Jedynie zawartość Cr(VI) w masach drogowych jest przekroczone. Natomiast w masach zalewowych nie stwierdzono w ogóle obecności Cr(VI), a ilości Cr(III) mieszczą się w granicach 0,05 mg/dm³ i poniżej, co odpowiada wartościom wskaźników zanieczyszczeń dla wód powierzchniowych w I klasie czystości.

3. PODSUMOWANIE

Badania nad zastosowaniem zredukowanego błota pochromowego w roli wypełniacza do mas bitumicznych potwierdziły jego przydatność. Parametry dla testowanych mas zalewowych przyjmują wartości co najmniej odpowiadające wielkościom przewidzianym przez normy a niektóre z nich przyjmują wartości korzystniejsze, co jest istotne z praktycznego punktu stosowania tych mas. Dodatkowo zaletą tych mas jest to, że w wyciągach wodnych z testowanych mas nie stwierdzono obecności chromu Cr(VI). Uzyskane wyniki pozwalają na przystąpienie do prób przemysłowych nad wykorzystaniem błota pochromowego jako wypełniacza do mas zalewowych. Stosowanie błota pochromowego jako wypełniacza mas drogowych jest ograniczone zbyt dużą zawartością związków chromu w wyciągach wodnych mimo, że pozostałe parametry są zadawalające.

LITERATURA

- BROŻEK M., JAROSIŃSKI A. (1988), *Gospodarka Surowcami Mineral.*, 4, s. 833–840.
KOWALSKI Z. (1990), *Prace naukowe Politechniki Warszawskiej, Chemia* z. 51.
MILCZARSKA T., LISZYŃSKA B., BUKOWSKI A. (1987), *Chemik* 12, s. 356–358.

NATANEK W. (1982), *Ceramika Budowlana* 6, s. 101–102.

ZIELIŃSKI J., GURDZIŃSKA E., BUKOWSKI A. (1988), *Chemik* 10, s. 268–270.

Gurdzińska E., Jarosiński A., Kowalski Z., Natanek W., (1995), Utilization of chromium waste as filler for bituminous mixtures, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 29, 209–214, (Polish text)

The aim of this work was the estimation of possible application of chromium waste, after thermic reduction, as a filler for bituminous mixtures. The amount of binding material for mineral mixtures was determined on the grounds of experimental coefficients. The physicochemical properties of tightening mixtures and of bituminous road mixtures have been determined. Content of heavy metals in water extracts was lower than permissible standard values. The results obtained may be used for planning industrial-scale tests.