

REMEDIJACIJA KONTAMINIRANOG ZEMLJIŠTA CEMENTNIM POSTUPKOM

Slavko Dimović

Institut za nuklearne nauke Vinča, P.P. 522, 11001 Beograd

Sadržaj - U radu su dati najčešće korišćeni postupci remedijacije kontaminiranog zemljišta sa težištem na cementni postupak. Ove tehnologije su razmatrane pre svega zbog činjenice da su velike količine zemljišta na jugu Srbije kontaminirane Osiromašenim Uranijumom (OU), nakon Nato bombardovanja 1999.

1. UVOD

Kao posledica proteklih ratnih dejstava, velike oblasti na Kosovu i neke lokacije u južnoj Srbiji su zagađene osiromašenim uranijumom (OU) i toksičnim teškim metalima.[1]

Osiromašeni uranijum je uranijum sa smanjenim sadržajem ^{235}U u odnosu na prirodni uranijum. Uranijum nastao u procesu prerade isluženog nuklearnog goriva ili OU iz procesa obogaćivanja je tzv. "prljavi OU". U njemu pored prirodnih izotopa uranijuma nalaze i izotopi ^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{237}Np , ^{99}Tc , ^{241}Am i drugi.

Neophodno je izvršiti remedijaciju zagađenih lokacija u cilju sprečavanja dugoročnih posledica kako po lokalno stanovništvo, tako i po okolne zemlje.

Remedijacija zemljišta predstavlja skup različitih tehnika tretiranja kontaminiranog zemljišta u cilju poboljšanja njegovog kvaliteta, ponovne upotrebe i smanjivanja rizika po zdravlje ljudi.

Za ponovnu upotrebu zemljišta različite metode remedijacije se mogu upotrebiti:

➤ Pokrivanje zemljišta cementom ili nekim drugim materijalom [2]

➤ Uklanjanje zemljišta. [2] Zemljište se iskopava i odnosi. Zemlja koja osta je se pokriva čvrstim pokrivačem (cementom ili smešom šljunka i katrana) ili puni odgovarajućim agregatom

➤ Remedijacija zemljišta hemijskim postupcima [2]

a) Prevođenje hemijskim postupkom (dodavanjem hemikalija in situ ili u postrojenju

b) Solidifikacija i stabilizacija (dodavanje minerala zemljištu za imobilizaciju zagađivača)

➤ Tretiranje zemljišta biološkim postupcima [2]

a) Prevođenje ili uklanjanje zagađivača biološkim tretiranjem na terenu, npr gajenjem određenih vrsta biljaka (fitoremedijacija), ili van terena (uklanjanje zemljišta i dalji tretman). Iako ova metoda ima limitiranost tehničke primene, neke biljke mogu uzimati kontaminirajuće metale iz zemljišta i koncentrisati ih u svom lišću i korenju.

b) Prevođenje pomoću mikroorganizama (bioremedijacija)

Kontaminirana zemljišta i industrijski otpad se mogu tretirati korišćenjem cementa kao vezivnog sredstva u procesu koji se naziva stabilizacija/solidifikacija (s/s). Hemijske osobine cementa odgovorne su za imobilizaciju kontaminanata (stabilizacija), a fizičke vezivne osobine za stvaranje čvrstog matriksa (solidifikacija). Iako s/s tehnologija zajedno sa ostalim remedijacionom tehnologijama ne obezbeđuje kompletno uklanjanje kontaminanta, značajno se smanjuje njihov štetni uticaj na životnu sredinu. S/s tehnologija je široko prihvaćena i veoma rasprostranjena. Zbog svoje efikasnosti, dostupnosti i cene potland cement se najviše koristi kao vezivno sredstvo u s/s tehnologiji.

2. OSNOVNI PRINCIPI

Fizičko-hemijske karakteristike kontaminanata kao i njihova koncentracija najviše imaju uticaja na životnu sredinu. Ostali faktori, uključujući temperaturu, pH, sadržaj vlage i redoks potencijal utiču na pokretljivost i izlučivanje kontaminanata. Zbog toga, pažljiva procena osobina zemljišta i prirode zagađenja je neophodna u predviđanju rezultata remedijacije s/s tehnologijom.

Veliki broj vezivnih materijala je pogodan za s/s tehnologiju. Vezivni agensi obično uključuju kreč i cement (hidraulična veziva) i bitumen (organska veziva). Hidraulični agensi mogu biti pomešani sa drugim materijalima kao što su pucolani, šljaka, pepeo u cilju optimizacije procesa. Mogu se dodavati i specijalne vrste glina (bentonit, vermikulit) u cilju imobilizacije organskih aromatičnih zagađivača. [3]

Primena hidrauličnih vezivnih sredstava obezbeđuje stvaranje produkta u kome su kontaminanti fizički i hemijski enkapsulirani. Hemijske reakcije zemljišta i cementa kao vezivnog sredstva tokom procesa s/s pospešuju enkapsulizaciju kontaminanata kao i inženjerske karakteristike otpadne forme. Prilikom upotrebe bitumena kao vezivnog sredstva, zemljite i zagađivači su fizički enkapsulirani u emulziji i ne učestvuju u hemijskim reakcijama.

3. IMOBILIZACIJA

Neorganski i organski zagađivači se obično nalaze zajedno u kontaminiranom zemljištu i hazardnom otpadu. U sredini gde preovlađuju neorganski kontaminanti s/s tehnika je dominantna i veoma pouzdana. Pa ipak, postojanje nekih teških metala u kontaminiranom zemljištu zahteva predtretman.

Neorganski zagađivači mogu se snažno vezati za matriks sličan zemlji procesom sorpcije. Dodatkom vezivnih sredstava zemljištu ili otpadu smanjuje se permeabilnost produkta i povećava pH, a time se smanjuje pokretljivost kontaminanata. Metali se imobilizuju u solidifikovanoj otpadnoj formi preko različitih mehanizama, koji uključuju kontrolu pH, sorpciju, precipitaciju i fizičku enkapsulizaciju. Hemijsko vezivanje predstavlja najvažniji faktor stabilnosti otpadne forme u dugom vremenskom periodu, a kao se vezivna sredstva dodaju u tu svrhu, moguće je optimizovati s/s proces koji će zadovoljiti ekološke standarde. Interferirajući efekti koji potiču od određenih neorganskih zagađivača ili njihove smeše ogledaju se u reakcijama agregacije i očvršćavanja, što ima za posledicu slabljenja važnih osobina otpadne forme.[4]

Prisustvo veće koncentracije organskih zagađivača može izazvati teškoće u tretiranju. Mnoga organska jedinjenja su pokretljiva na visokim pH vrednostima zbog formiranja kompleksnih jedinjenja u prisustvu hidrauličnih vezivnih sredstava. Takođe, zemlja koja je organskog porekla može biti rastvorljiva na visokim pH vrednostima i organska jedinjenja mogu podleći kompleksirajućim reakcijama, sorpciji, kao i razgradnji u procesu solidifikacije. Organska jedinjenja mogu ometati reakciju hidratacije u cementu, i time dovesti do neprihvatljivih fizičkih karakteristika, kao i neodovarajuće visoke koncentracije izluživanja otpadne forme. Pa ipak, visoke koncentracije organskih zagađivača se mogu tretirati s/s postupkom, jer većina hemijski ne reaguje sa vezivnim sredstvom već ostaje fizički vezana. [5]

Kada izluživanje organskih zagađivača predstavlja problem, mogu se koristiti određeni sorbenti kao dodaci u predtretmanu s/s procesa ili kao komponenta samih vezivnih sredstava. To su aktivni ugljevi, isitnjenje automobilske gume, i modifikovani bentoniti.

4. REAKCIJE ZEMLJIŠTA I CEMENTA

U nuklearnoj tehnologiji, procesima imobilizacije radioaktivnog materijala, najčešće se koriste veštački Portland cementi. Oni se prave od veštačke smeše gline i krečnjaka, sa dodatkom za regulisanje vremena vezivanja: sadre $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidrida: CaSO_4 , ili njihove mešavine. Razlog njihove širokone leži u dostupnosti, niskoj ceni koštanja, ali pre svega u visokom stepenu imobilizacionih karakteristika, kao matriksnog materijala, u retenciji u njemu imobilisanim radionuklida.

Iako je zemljište složena meša materijala, moguće je na osnovu tipa zemljišta predvideti njegovo ponašanje posle

dodavanja cementa. Zemljišta se mogu klasifikovati prema udelu gline, mulja i peska, koji se određuje na osnovu merenja veličine čestica.[6]

Gline su najmanji sastavni deo zemljišta sa prečnikom manjim od 0.002 mm. Interakcije između gline i cementa nisu štetne prirode. U nekim slučajevima može ipak doći do sgušnjavanja smeše, što zahteva dodatak plastifikatora. U nekim drugim slučajevima pak gline mogu sorbovati organska jedinjenja, koja su odgovorna za usporavanje stvrdnjavanja cementa. Glinena zemljišta mogu predstavljati problem s/s procesu kao posledica kohezije i tendencije za formiranjem grudvi. Predtretman gline sa krečom povećava homogenost i može biti upotrebljen za olakšavanje procesa mešanja.

Čestice mulja prečnika od 0.002 mm do 0.06 mm, se ponašaju kao supstrat za rast $\text{Ca}(\text{OH})_2$, te se moraju ukloniti iz daljih reakcija hidratacije. Ovo rezultuje u inicijalnom smanjenju čvrstoće cementa u periodu od 3-6 meseci, iako se posle godinu dana, čvrstoća povećava.

Čestice peska nisu uključene u hemijske reakcije sa cementom i precipitacija kristala $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na površini zrna peska nema štetan efekat.

Ne postoji tačno određena struktura razgrađene organske komponente u zemljištu, ali se ona ipak može grubo podeliti na tri faze humin, huminska kiselina i fulvinska kiselina. Većina organskih jedinjenja usporava očvršćavanje cementa, tako da s/s zemljišta sa visokom sadržajem organske materije može biti problematična. Povećanjem pH vrednosti zemljišta dodatkom cementa može dovesti do značajnih morfoloških promena organske materije. Ako zemljište sadrži jone metala koji kompleksiraju sa huminskim materijalom, povećanje pH vrednosti će izazvati zadržavanje jona metala transformisanjem kisele funkcionalne grupe u negativnu naelektrisanu formu: $\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$. Prisustvo negativno naelektrisanih grupa će tako povećati privlačenje između katjona metala i cementno solidifikovanog zemljišta. S druge strane, ako se joni metala kompleksiraju sa huminskom ili fulvinskom kiselinom, (jedinjenja koja su rastvorljiva na bazičnim pH vrednostima), dodatkom cementa doći će do povećanja njihovog izluživanja.

5. OPCIJE TRETIRANJA

In-situ – Bez predhodnog iskopavanja zemljišta dodaje se cement površinskim ili dubinskim tehnikama pomoću rotovatora i specijalnih stvrdla.

Ex-situ – a) Procesiranje u postrojenju

b) Direktno mešanje- cement se dodaje iskopanom zemljištu, koje se najpre sitni, a zatim meša u mehaničkoj mešalici.

6. UPRAVLJNJE RIZIKOM

Primena s/s imobilizira kontaminante u izdržljivi produkt. Kontaminacija je uklonjena iz lanca izvor-put-receptor. Da bi se osigurala efikasnost s/s mora postojati delotvorna interakcija

zagađivača i vezivnih sredstava (bilo hemijska, fizička ili obe). Moraju se kontrolisati spoljašni faktori kao što su temperatura, vlažnost i generisanje sekundarnog otpada. Jedan od najvažnijih koraka u s/s je izbor materijala u procesu tertiranja. Prisustvo inhalabilnih čestica ili isparljivih emisija, fizičke i hemijske uniformnosti i povećanje zapremine otpada takođe mora biti uzeto u razmatranje. [7]

Zahtevi za ispitivanje solidifikovanih formi za odlaganje reflektuju se u dva osnovna pravca:

➤ Kriterijum inženjerskog dizajna – Uključuje fizička ispitivanja, koja određuju osobine kao što trenutna mehanička otpornost i permeabilnost. Ovi testovi ne predviđaju uvek ponašanje otpadne forme u dugom vremenskom periodu, već predstavljaju eliminacioni kriterijum.

➤ Procena stabilnosti i imobilizacije zagađivača – Ispitivanje s/s otpadne forme u cilju procene stabilnosti i imobilizacije predmet je mnogih naučnih debata. Postoje dva različita koncepta. Jedan uključuje ispitivanje materijala u najnepogodnijim uslovima životne sredine, koji ne moraju da odgovaraju potencijalno mogućim, dok drugi posmatraju približno realne uslove.

Degradacija s/s materijala pod uticajem vremena je veoma slična uticaju na površinu betona i kamena u prirodnim uslovima. Mehanizam može uključiti karbonizaciju, agresivni uticaj sulfata i naizmenične cikluse mržnjenja/kraavljenja. Pa ipak, sa specifičnom vezom poznatog procesa razgradnje u stenama i zemljištu, fizički uticaj vremena (hlađenje/zagrevanje, mržnjenje/kraavljenje, vlaženje/sušenje i rast kristala), kao i hemijski (hidroliza, oksidacija i rastvaranje) je primarni anticipirani mehanizam koji utiče na osobine otpadne forme.

Modeli predviđanja ponašanja s/s formi u dužem vremenskom periodu su u fazi razvijanja. Složenost hemijskog sastava otpada, kao i veliki broj različitih faktora koji odgovaraju datoj lokaciji, otežavaju njihovu primenljivost. Nedostatak ulaznih podataka za validaciju modela predviđanja su još jedan razlog zbog koga će proći još neko vreme do njihove široke primene.

7. ZAKLJUČAK

Na osnovu ovog opšeg pregleda postupaka remedijacije zemljišta ,može se konstatovati da se , zemljište kontaminirano O.U. može i to uspešno imobilisati cementnim

postupkom ,pogotovo što je ovaj postupak pogodan i sa stanovišta smanjenja određenih rizika pri neposrednom radu.

LITERATURA

[1] "Depleted Uranium in Kosovo – Post Conflict Enviromental Assesment", United Nations Enviroment Programme – UNEP, Switzerland, 2001.

[2] Sansom, M.R. and Jardine, F.M. (1997). CIRIA's Case Study Demonstration Programme: Remedial Tehnologies for Contaminated Land. 1st BGS Geoenviromental Engineering Conference. Thomas Telford, pp. 490-495.

[3] Yates, E.P., Hills, C.D: and MacLeod, C.L. (2002). Remediation of Contaminated Soil by Stabilisation and Solidification Technology in the USA and UK. Proceedings of Waste 2002, Integrated Waste Management and Pollution Research, Policy and Practice. 24-26th September, Stradford-on-Avon, UK.

[4] Conner, J.R. (1990). Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste. Van Nostrand Reinhold, New York

[5] Conner, J.R. (1995). Recent Findigs on Immobilisation of Organics as Measured by Total Constituent Analysis. Waste Management, 15, pp. 359-369.

[6] BCA. (2001). Cement-based Stabilisation and Solidification for the Remediation of Contaminated Land. Findings of a Study Mission to the USA. British Cement Association Publication 46.050.

[7] LaGrega, M.D. Buchingam, P.L. and Evans, J.C. (1994). Stabilisation and Solidification. In: Hazardous Waste Management, McGraw Hill, pp 641-704.

Abstract -This manuscript presents the most aplicable remedial tehnologies for contaminated soil with focus on cement stabilisation/solidification treatment. These tehnologies are examined in the light of soil contamination with depleted uranium in the large area of south Serbia,after Nato bombing 1999.

REMEDIATION OF CONTAMINATED SOIL BY CEMENT TREATMENT

Slavko Dimović