
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 4

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

IWONA KOSK

Ograniczenia zastosowania odpadowych płyt gipsowo-kartonowych do ponownego wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych i rekultywacji gruntów w świetle przepisów Unii Europejskiej

W artykule przedstawiono wyniki badań odpadów z trzech rodzajów płyt gipsowo-kartonowych w celu określenia możliwości ich ponownego przemysłowego zagospodarowania. Odpady takie można wykorzystać jako regulator czasu wiązania w przemyśle cementowym, w miejsce naturalnego gipsu, po ograniczeniu ilości papieru do <1% masy. Drugim warunkiem jest odpowiednie ich rozdrobnienie. Odpady z płyt gipsowo-kartonowych nie nadają się do rekultywacji gruntów. W myśl obowiązujących od 2005 r. dyrektyw UE powinny być gromadzone na specjalnie przygotowanych wyłącznie do tego celu składowiskach lub poddawane recyklingowi w zakładach wytwarzających te płyty.

1. Wstęp

W artykule przedstawiono problem utylizacji odpadów poprodukcyjnych powstających w procesie wytwarzania różnych odmian płyt gipsowo-kartonowych. Badano próbki tych płyt w celu określenia możliwości ich utylizacji przez wykorzystanie w przemyśle materiałów budowlanych i do rekultywacji gruntów. Płyty były pokryte zewnętrznie dwoma warstwami papieru, który stanowi ok. 8% ich masy. Oceniono też możliwość wykorzystania tych materiałów w innych technologiach poza rolnictwem.

Oznaczano całkowitą zawartość pierwiastków śladowych oraz ich wymywalność, analizując wyciągi wodne 1:10 według wytycznych zawartych w rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. – w sprawie kryteriów dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpadów danego typu [1]. Badano sekwencję metali ciężkich najczęściej wymienianych przy ocenie oddziaływania odpadów na środowisko.

*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

2. Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły fragmenty trzech rodzajów płyt gipsowo-kartonowych, oznaczonych jako K 1, K 2, K 3. Płyty K 1 i K 2 były zbrojone włóknem szklanym, co było widoczne makroskopowo. Płyta K 1 była dodatkowo pokryta powłoką zwiększającą odporność na oddziaływanie wilgoci. Płyty zostały wytworzone z syntetycznego gipsu, powstałego w instalacji do odsiarczania gazów z kotła opalanego węglem brunatnym.

3. Metody badań

Program badawczy obejmował analizę składu fazowego spoiwa zawartego w płytach oraz oznaczenie zawartości pierwiastków metali ciężkich w spoiwie z płyt. Do badań składu fazowego oraz oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych przygotowano próbki, z których papier został usunięty mechanicznie przez zmiżdżenie rdzenia gipsowego w taki sposób, aby nie uszkodzić warstw papieru. Po skruszeniu gipsu zdjęto papier w całości.

Przeprowadzono badania składu fazowego próbek spoiwa płyt metodą analizy termicznej oraz rentgenograficznej. Badania wykonano na analizatorze termicznym NETZSH STA 409 EP oraz dyfraktometrze rentgenowskim Philips PW 1380.

Badania zawartości metali ciężkich w spoiwie płyt K 1, K 2 i K 3 przeprowadzono za pomocą spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-AES „Plasma 400” firmy Perkin-Elmer.

4. Wyniki badań

4.1. Skład fazowy

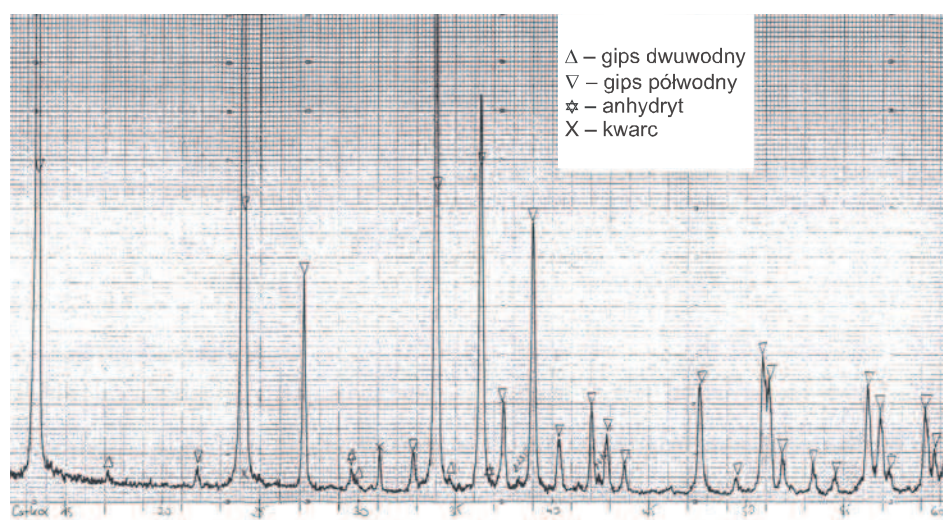
Wyniki badań rentgenowskich i termogravimetrycznych składu fazowego płyt K 1–K 3 przedstawiono na rycinach 1–6. W tabeli 1 zestawiono zawartość składników w spoiwach płyt, wyliczone z efektów ubytków masy na krzywych termogravimetrycznych.

T a b e l a 1

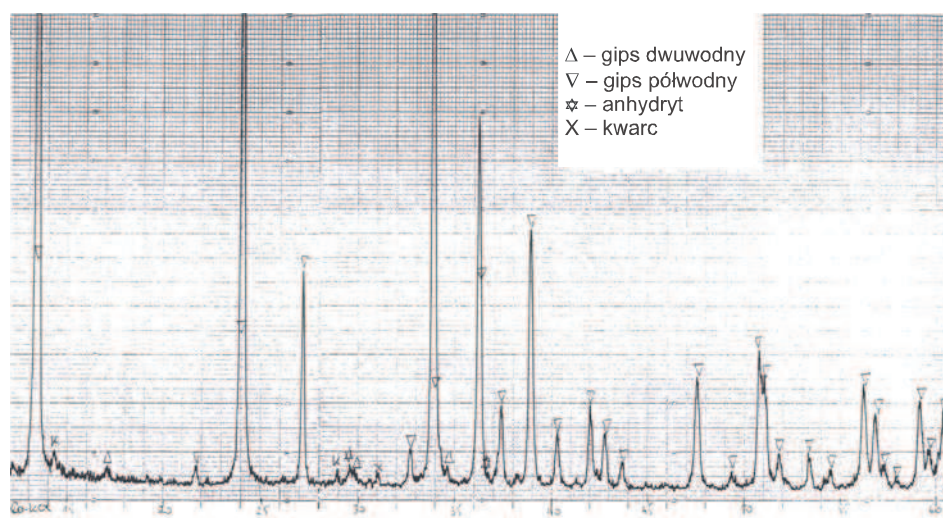
Zawartość gipsu w próbkach płyt gipsowo-kartonowych, wyliczona na podstawie analizy termicznej

Składnik	Rodzaj próbki z płyt gipsowo-kartonowych		
	K 1	K 2	K 3
	zawartość składnika [% mas.]		
Woda krystalizacyjna	19,7	19,3	19,3
Części palne	0,9	0,4	0,6
CaSO ₄ x 2 H ₂ O (wyliczona z wody krystalizacyjnej)	94,15	92,23	92,23

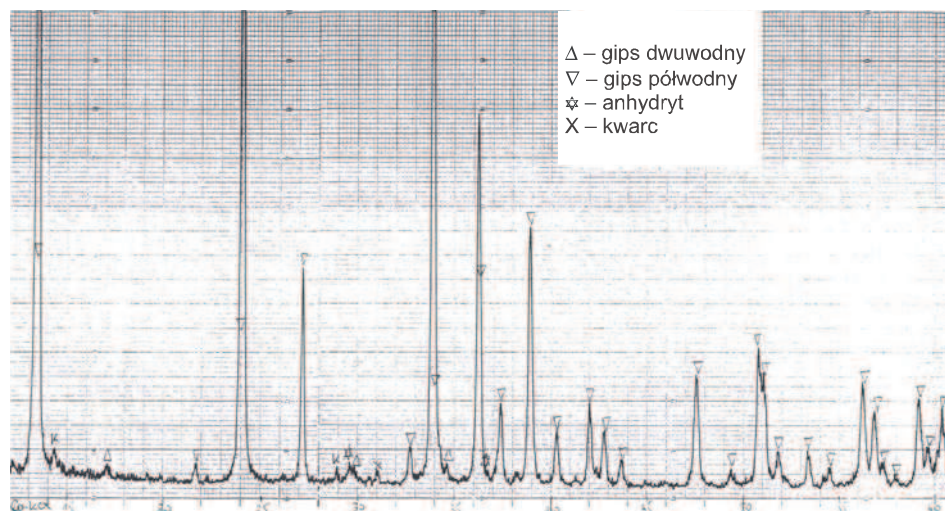
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.



Ryc. 1. Dyfraktogram próbki K 1



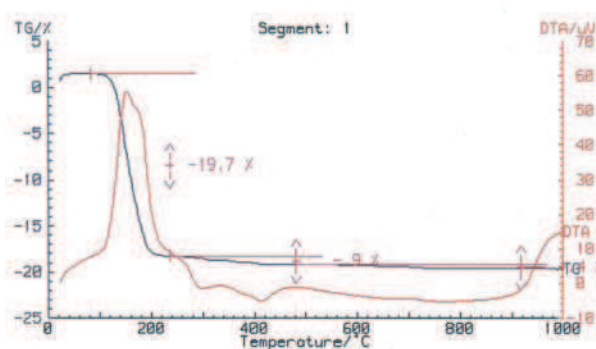
Ryc. 2. Dyfraktogram próbki K 2



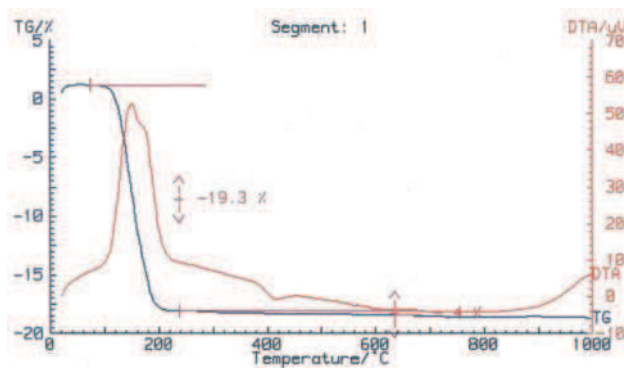
Ryc. 3. Dyfraktogram próbki K 3

Wyniki badań (ryc. 1–3) wskazują, że głównym składnikiem wszystkich płyt jest gips dwuwodny. Ponadto na rentgenogramach zidentyfikowano anhydryt i gips półwodny, których zawartość można szacować na 2–3%, oraz nieznaczne ilości kwarcu. Tak więc całkowita zawartość siarczanu wapnia w badanych próbkach płyt kartonowych wynosi 96–97%.

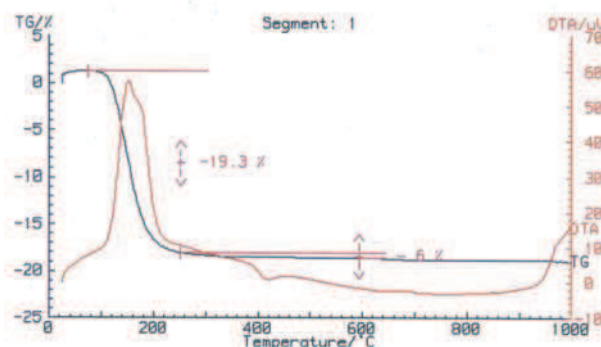
Z kolei według analizy termogravimetrycznej zawartość $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ w próbce K 1 wynosi 94%, a w próbkach K 2 i K 3 po 92% (ryc. 4–6). Pozostałość, tj. od 4 do ponad 9%, to zmienna ilość substancji organicznej pochodzącej głównie z papieru i organicznych związków typu modyfikatorów, dodawanych w procesie produkcji płyt gipsowo-kartonowych w celu nadania im odpowiednich właściwości. Udział modyfikatorów itp. w składzie płyt gipsowo-kartonowych jest jednak niewielki.



Ryc. 4. Termogram próbki K 1



Ryc. 5. Termogram próbki K 2



Ryc. 6. Termogram próbki K 3

4.2. Metale ciężkie

Wyniki oznaczeń całkowitej zawartości metali ciężkich podano w tabeli 2. Natomiast tabela 3 zawiera porównanie zawartości metali ciężkich w badanych próbkach płyt gipsowo-kartonowych oraz w różnych odmianach gipsów syntetycznych i gipsów naturalnych. Rezultaty oznaczeń wymywalności metali ciężkich z części spoiwowej z próbek K 1–K 3 zaprezentowano w tabeli 4. Wyniki tych analiz porównano z wartościami dopuszczalnych stężeń normowych zamieszczonych w cytowanym rozporządzeniu dotyczącym składowania odpadów obojętnych i innych niż obojętne i niebezpieczne.

Tabela 2

Porównanie całkowitej zawartości pierwiastków metali ciężkich w odpadowych gipsach powstałych w procesach odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną (gips syntetyczny), w gipsie naturalnym oraz w analizowanych próbkach płyt [2]

Pierwiastek	Nazwa próbki					
	gips syntetyczny z odsiarczania powstający w instalacjach opalanych węglem		gips naturalny z kopalni	spoiwo z płyt gipsowo-kartonowych		
	kamiennym	brunatnym		K 1	K 2	K 3
	zawartość pierwiastka [mg/kg, ppm]					
As	0,48–2,70	0,48–2,70	pgo*–3,14	42,0	69,0	33,0
Hg	0,03–1,32	2,00–2,67	< 0,006–0,09	3,0	1,0	1,0
Cr	1,18–9,72	2,00–70,00	0,002–50,00	1,0	2,0	1,0
Zn	< 3,00–33,20	24,30–75,00	< 3,00–41,00	115,0	21,0	22,0
Cd	< 0,02–0,29	0,01–20,00	0,01–20,00	0,5	1,0	1,0
Pb	< 2,50–22,00	< 3,00–24,00	0,20–24,00	21,0	24,0	27,0
Co	0,06–1,36	0,49–50,00	0,04–40,00	0,5	1,0	1,0
Ni	0,30–12,90	1,63–4,00	0,30–13,40	4,0	4,0	6,0
Cu	1,30–8,56	1,10–110,00	0,01–90,00	3,0	11,0	3,0

* pgo – poniżej granicy oznaczalności.

Źródło: Jak w tab. 1.

Oprócz pierwiastków oznaczonych w próbkach porównanych w tabeli 2, w tabeli 3 podano całkowitą zawartość: Co, Sb, Mo, Se i Ba.

Wszystkie analizowane próbki odpadów z płyt gipsowo-kartonowych charakteryzuje wysoka zawartość $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, oraz podwyższona zawartość kilku, spośród oznaczanych, pierwiastków metali ciężkich. Dotyczy to szczególnie As, Zn i Hg (tab. 2). Płyty zbrojone włóknem szklanym nie mogą być wykorzystywane do rekultywacji gruntów, ponieważ włókna szklane pod wpływem zmiennych warunków atmosferycznych mogą się oddzielać od płyt i są niebezpieczne dla układu oddechowego ludzi i zwierząt.

Tabela 3

Całkowita zawartość niektórych pierwiastków metali ciężkich w płytach gipsowo-kartonowych

Nazwa próbki płyty gipsowo-kartonowej	Zawartość pierwiastka [mg/kg, ppm]				
	Co	Sb	Mo	Se	Ba
K 1	0,5	9	< 1,5	< 30	6
K 2	1	< 5	< 1,5	< 30	4
K 3	1	< 5	< 1,5	< 30	6

Źródło: Jak w tab. 1.

Tabela 4
Wymywalność pierwiastków metali ciężkich z płyt gipsowo-kartonowych

Symbol próbki	Zawartość pierwiastka [mg/kg, ppm]												
	As	Hg	Cr	Zn	Cd	Pb	Co	Ni	Sb	Mo	Cu	Se	Ba
Płyta K 1	<0,50	0,11	0,02	0,05	0,02	<0,01	0,02	0,06	0,20	<0,03	0,02	<0,6	0,14
Płyta K 2	1,12	0,07	0,01	0,06	0,02	<0,01	0,02	0,07	<0,01	<0,03	0,04	<0,6	0,17
Płyta K 3	<0,50	0,02	<0,01	0,06	0,02	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,03	0,02	<0,6	0,15
Dopuszczalne graniczne wartości wymywania*	0,50	0,01	0,50	4,00	0,04	0,50	b.d.	0,40	0,06	0,50	2,00	0,10	20
Dopuszczalne graniczne wartości wymywania**	2	0,20	10	50	1	10	b.d.	10	0,7	10	50	0,5	100

* - dla składowania na składowisku odpadów obojętnych (załącznik 3 do rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., Dz.U. z 2005 r. nr 186, poz. 1553).

** - dla składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne (załącznik 4 do rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r., Dz.U. z 2005 r. nr 186, poz. 1553).

Źródło: Jak w tab. 1.

W próbce płyty K 2 stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej granicznej wartości wymywania dla As, a w próbce K 1 dla Hg (tab. 4).

5. Podsumowanie i wnioski

Analizując możliwości utylizacji i warunki składowania odpadów płyt gipsowo-kartonowych należy uwzględnić fakt, że w myśl obowiązującej w krajach Unii Europejskiej od 16 lipca 2005 r. Dyrektywy Europejskiej 2003/22/EC, odpady zawierające gips powinny być składowane na osobno wydzielonych i odpowiednio zabezpieczonych składowiskach.

Do marca 2007 r. w Unii Europejskiej miały zostać zlikwidowane wszystkie składowiska odpadów gipsowych, w których gromadzono je łącznie z innymi

odpadami komunalnymi. Stwierdzono bowiem, że wspólne składowanie wymienionych odpadów powoduje poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Źródłem tego zagrożenia są procesy oddziaływania CaSO_4 (z odpadów gipsowych) z bakteriami z odpadów komunalnych, podczas których tworzy się siarkowodor i inne toksyczne substancje, które mogą się przedostawać do gleb, wód powierzchniowych i podziemnych.

Podsumowując wykonane badania odpadów z płyt gipsowo-kartonowych należy stwierdzić, że:

- Badania fazowe wykazały, że próbki K 1–K 3 płyt gipsowo-kartonowych, pozbawione papieru, zawierają 96–97% siarczanu wapniowego, w tym 92–94% gipsu dwuwodnego. Udział papieru w płytach wynosi ok. 8% masy.
- Zawartość pierwiastków metali ciężkich w próbkach płyt bez papieru oraz wymywalność tych pierwiastków są porównywalne do charakterystyki innych wyrobów gipsowych z gipsów syntetycznych z procesu odsiarczania spalin z węgla brunatnego.
- Jak dotąd, w Polsce odpady z płyt były składowane razem z innymi odpadami komunalnymi na składowiskach. W lipcu 2004 r. w Europie przeklasyfikowano je na niebezpieczne, ponieważ wymieszane z odpadami organicznymi powodują tworzenie się SO_2 , który jest odpowiedzialny za powstawanie kwaśnych deszczów.
- Odpady z płyt gipsowo-kartonowych mogą być ponownie wykorzystane w przemyśle materiałów budowlanych, np. w cementowym, jeżeli zawartość papieru zostanie ograniczona do 1% masy, zgodnie z wytycznymi unijnymi. W tym przypadku materiał ten może być stosowany jako regulator czasu wiązania w cementowniach w miejsce naturalnego gipsu. Biorąc pod uwagę wcześniejsze pozytywne próby stosowania gipsu z procesu odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną jako regulatora czasu wiązania cementu, można zakładać przydatność takiego materiału nawet z większą ilością papieru. Warunkiem powodzenia w tym przypadku jest odpowiednie rozdrobnienie płyt, w stopniu zabezpieczającym przed zatykaniem papierem przegród w młynach do cementu.
- Z uwagi na zawartość włókien szklanych, organicznych związków chemicznych oraz papieru nie można stosować odpadów z płyt gipsowo-kartonowych do rekultywacji gruntów.
- Zgodnie z Dyrektywą 2003/22/EC, programem unijnym WRAP [5] oraz światowymi doświadczeniami i praktyką stosowanymi w zakresie utylizacji odpadów tego rodzaju [6–11], podstawowym kierunkiem gospodarczego wykorzystania odpadów płyt gipsowo-kartonowych jest recykling gipsu ze spoiwa w fabrykach płyt, po oddzieleniu papieru.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach odpadów danego typu, Dz.U. z 2005 r. nr 186, poz. 1552 i 1553.
- [2] Beckert J., Einbrodt H.J., Fisher M., *Porównanie gipsu naturalnego z gipsem elektrownianym (REA). Sprawozdanie z badań i ekspertyza na zlecenie Fundacji Badawczej VSB Essen i Zrzeszenia Federalnego Przemysłu Gipsowego i Gipsowych Płyt Budowlanych Darmstadt*, Wyd. Rigips Polska Sp. z o.o., Warszawa 1996.
- [3] Glossary – Baseboard – Plasterboard, [www.competition-commission.org.uk/rep_pub/.../286_glossary.pdf] (4.11.2009).
- [4] *Gypsum recycling in the Northwest*, „Biocycle” 1999, July.
- [5] WRAP Plasterboard Programme 2005 – Stakeholder Forum Report, [www.wrap.org.uk] (4.11.2009).
- [6] Harker, Byron 1995 – A technique to recycle gypsum C&D Debris Recycling, Fall 1995, North Carolina USA, [www.wastecapwi.org/drywall/BibliographyonGypsumDrywall.pdf] (4.11.2009).
- [7] Lessons from the first complete gypsum/plasterboard recycling programme in Europe – Denmark 2001, [gypsumrecycling.biz] (4.11.2009).
- [8] Marinković S., Kostić-Pulek A. et al., *Solidification/stabilization of power plant wastes – potential water pollutants Faculty of Mining and Geology*, University of Belgrade, Belgrad 2004.
- [9] Musick M., *Recycling Gypsum from C&D Debris Biocycle*; March 1992.
- [10] Gypsum Plasterboard 2005 – Good Environmental Choice Australia Ltd, The Australian Eco-label Program; Australian National University Campus Weston Creek Canberra, [www.geca.org.au] (4.11.2009).
- [11] Malhotra V.S., Valimbe P.S., Botha F., *Comparative Characteristics of FGD sulfate-rich and sulfite-rich scrubber material – Abstract. Final technical report*, Illinois University, Southern 2001, [www.flyash.org/2003/ashpdf/12malch.pdf] (4.11.2009).
- [12] Reindl J., *Bibliography on Gypsum Drywall – Abstract of report*, Roskill Information Services 2004, [www.wastecapwi.org/drywall/BibliographyonGypsumDrywall.pdf] (4.11.2009).
- [13] Ramachandran V.S. et al., *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Industry Publications Services, 2003-Noyes Publication/William Andrew Publishing, Norwich–New York 2003.

IWONA KOSK

LIMITATION IN APPLICATION OF WASTE GYPSUM PLASTERBOARDS FOR RE-UTILIZATION IN BUILDING MATERIALS INDUSTRY AND LAND RE-CULTIVATION IN VIEW OF EU REGULATIONS

In the paper results of investigations of wastes from three types of gypsum plasterboards (G-K) are presented in order to determine possibilities of their industrial re-utilization. Such a wastes can be used as a setting time regulator in cement industry instead of natural gypsum, providing that amount of paper will be limited to <1% mass. The second condition is their proper comminution. Wastes from G-K panels are not suitable for land recultivation. In accordance with EU directives in force from 2005 they should be stored in special prepared, only for this purpose, landfills or recycled in G-K panels works.