

STUDIE KINETIKY VYLUHOVATELNOSTI POLUTANTŮ Z METALURGICKÝCH ODPADŮ

JANA SEIDLEROVÁ, HANA OTOUPALÍKOVÁ
a MARTINA NOVÁČKOVÁ

*Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská -
Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava - Poruba
jana.seidlerova@vsb.cz, hana.otoupalikova@vsb.cz,
martina.novackova@vsb.cz*

Došlo 28.2.05, přepracováno 11.8.05, přijato 31.1.06.

Klíčová slova: vyluhovací test, metalurgické odpady, nebezpečnost odpadu

Úvod

Postupy likvidace průmyslových odpadů jsou v současné době legislativně řízeny. Odpady jsou klasifikovány, povolený postup jejich likvidace a postup jejich ukládání na skládky je pak určen typem odpadu. Jedním z testů, který rozhoduje o tom, do které kategorie je daný odpad zařazen, je test vyluhovatelnosti nebezpečných látek z odpadu vodou. Předkládaná práce se zabývá sledováním časové závislosti uvolňování vybraných polutantů ze tří vzorků metalurgických odpadů obsahujících sloučeniny těžkých kovů do vodného výluhu při použití uzančného postupu určeného ve Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.¹).

Na základě získaných výsledků je diskutována objektivnost tohoto testu pro hodnocení nebezpečnosti studovaných odpadů z hlediska uvolňování jejich součástí působením vody.

Experimentální část

Původ vzorků odpadů

K experimentálnímu studiu byly vybrány 3 jemnozrné metalurgické odpady s obsahem železa blízcímu se 50 hm.%. Odpady tohoto typu není zatím možné recyklovat a využít k výrobě železa, protože obsahují příliš velký podíl sloučenin Zn a Pb. Proto se ukládají na skládkách. Vzorek A pochází z oceláren hutního komplexu a byl odebrán z filtrů čistírnou plynů elektrických obloukových pecí. Vzorky B a C pocházejí z elektrofiltrů výroby litiny a byly odebrány v různém časovém období.

Analýza vzorků

Chemické složení bylo stanoveno metodou atomové fluorescenční spektroskopie (XRFS), s výjimkou obsahu Fe, Mn, Zn, Cd, a Pb, které přesahovaly rozsah kalibrace přístroje. Tyto složky byly stanoveny metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plasmatem (AES-ICP) po totálním rozkladu vzorků. Obsah kovového železa byl stanoven volumetricky². Stanovení koncentrace železa v oxidačním stupni II bylo provedeno podle³. Koncentrace železa v oxidačním stupni III byla vypočtena z bilance forem železa a jeho celkového obsahu. Koncentrace chloridů a celková koncentrace síry byla stanovena metodou XRFS a ověřena volumetrickou (Cl⁻) (cit.⁴) a gravimetrickou analýzou (S_{celk.}) podle Eschka⁵ a metodou⁶. Ke stanovení koncentrace síry ve formě síranů byl použit postup podle⁷. Stanovení koncentrace fluoridů je založeno na reakci fluoridů s lantanalizarinovým komplexem v kyselém prostředí. Koncentrace vzniklého komplexu se stanoví spektrometricky na spektrální čáře 620 nm (cit.⁸). Ke stanovení uhličitánů bylo využito metody popsané v literatuře⁹.

Testy vyluhování vzorků vodou

K studiu vyluhování byl použit postup doporučený Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.¹). Test je založen na vsádkovém pokusu. Vodné výluhy byly připraveny dvojím způsobem:

1. Test v nepromíchávaném systému: po smíchání vzorku s vodou v daném poměru byla směs protřepána a dále ponechána v klidu po stanovenou dobu (1; 8; 16; 20; 24 a 48 hodin).
2. Test v promíchávaném systému: po smíchání vzorku s vodou v daném poměru byla směs v kontaktu s vodnou fází za stálého míchání po stanovenou dobu (0,5; 1; 2; 4; 8; 10; 14; 16; 20; 24 a 48 hodin). Směs byla promíchávána otáčením nádoby rychlostí 10 otáček za minutu (odpovídá požadavkům Vyhl. 383/2001 Sb.) na zařízení firmy Heidolph – REAX 20.

Všechny vodné výluhy byly připraveny v poměru tuhé a kapalné fáze 1 : 10, přičemž navážka pevné fáze byla přepočtena na sušinu stanovenou při 105 °C. Aby se zabránilo vlivu případné nehomogenity vzorku, byl připraven 1 litr výluhu (tzn. požadovaná hmotnost navážky pevné fáze byla 100 g sušiny). Všechny výluhy byly připraveny paralelně v láhvi z inertního materiálu, k přípravě byla použita demineralizovaná voda. Po uplynutí stanovené doby byla tuhá fáze od kapaliny oddělena filtrací membránovým filtrem se střední velikostí pórů 0,45 μm. Část získaného filtrátu byla analyzována ihned po jeho získání, část byla stabilizována přidávkem koncentrované kyseliny dusičné, čistoty pp.

Modelové testy vlivu obsahu oxidu železitého na průběh loužení

Znamé množství oxidu železitého bylo smícháno s čistou vodou v poměru 1 : 10. Ke směsi bylo přidáno známé množství kadmiových, olovnatých a zinečnatých iontů (jednotlivě i všechny dohromady). Po 24 hodinách styku oxidu železitého s roztokem o známé výchozí koncentraci uvedených iontů byl získán filtrát, ve kterém byly stanoveny koncentrace Cd, Pb a Zn.

Metody analýzy vodných výluhů

V připravených vodných výluzích i použité demineralizované vodě byly sledovány následující parametry:

- pH, postupem uvedeným v předpisu¹⁰; pro stanovení pH připravených výluhů byl použit číslicový pH-metr RADELKIS OP-208/1,
- elektrická vodivost, měřena pomocí výchylkového konduktometru RADELKIS OK-102/1 postupem¹¹,
- koncentrace dusičnanů, dusitanů, síranů, chloridů, fluoridů, fosforečnanů; stanovení bylo provedeno kapalinovou chromatografií na přístroji „WATERS“ vodivostním detektorem „WATERS 431“ a kolonou IC-Pak Anion HR,
- koncentrace Cd, Mn, Pb a Zn byly stanoveny metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázanou plasmou na sekvenčním přístroji JY-24 s argonovou plasmou.

Výsledky a diskuse

Koncentrace vybraných analytů ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce I. Vedle železa obsahují všechny vzorky významný podíl zinku a olova. Obsah kadmia je několiknásobně nižší a je u všech vzorků téměř shodný. Ve všech

vzorcích je přítomná síra vázaná ve formě síranů. Podrobný chemický, granulometrický a fázový rozbor je publikován v pracích^{12,13}. Výsledky analýzy vodných výluhů připravených dle Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.¹) shrnuje tabulka II.

Výše citovaná vyhláška podle obsahu nejvýše přípustných hodnot ukazatelů – koncentrací škodlivin ve vodném výluhu odpadu připraveným definovaným postupem – rozděluje odpady do tzv. tříd vyluhovatelnosti. Z tabulky II vyplývá, že škodliviny obsažené v uvedených odpadech přecházejí do vodného prostředí v koncentracích převyšujících limitní hodnoty třídy vyluhovatelnosti I (přípustné koncentrace pro třídu vyluhovatelnosti I: 0,005 mg l⁻¹ Cd, 0,1 mg l⁻¹ Pb, 5 mg l⁻¹ Zn, 500 mg l⁻¹ síranů a 3,0 mg l⁻¹ fluoridů), v koncentraci kadmia převyšují hodnotu také limity pro třídu vyluhovatelnosti III (přípustná koncentrace pro uvedenou třídu: 0,5 mg l⁻¹ Cd) a řadí se tedy mezi nebezpečné odpady. Ačkoli ve třídě vyluhovatelnosti III se sledují z parametrů uvedených v tabulce II pouze pH, konduktivita a koncentrace kadmia, všechny ostatní uvedené parametry překračují limitní hodnoty pro třídu vyluhovatelnosti II. Výjimkou jsou pouze konduktivita a koncentrace manganu u vodného výluhu vzorku C.

Kinetický průběh vyluhování vybraných polutantů

Ve vodných výluzích připravených loužením po různou dobu byly sledovány koncentrace kadmia, olova, zinku, chloridů a síranů. Z koncentrací sledovaných prvků v extraktu byl vypočten vyloužený podíl polutantu X:

$$\eta(X) = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

$\eta(X)$ vyloužený podíl polutantu X, w_0 počáteční obsah polutantu X ve vzorku před loužením, přepočítaný na suši-

Tabulka I

Obsahy vybraných složek ve sledovaných odpadech (střední hodnota čtyř nezávislých stanovení)

Analyt	Koncentrace prvku ve vzorku		
	A	B	C
Cd, mg kg ⁻¹	290 ± 20	390 ± 20	390 ± 20
Fe(celk.), %	45,1 ± 1,80	41,2 ± 1,7	47,6 ± 1,9
Fe(II), %	5,52 ± 0,56	4,65 ± 0,47	3,72 ± 0,38
Fe(III), %	38,1 ± 2,3	36,4 ± 2,2	43,7 ± 2,7
Mn, %	4,83 ± 0,20	0,202 ± 0,008	0,12 ± 0,01
Pb, %	2,04 ± 0,13	3,54 ± 0,22	3,24 ± 0,20
Zn, %	7,50 ± 0,30	10,8 ± 0,5	10,0 ± 0,4
Chloridy, %	2,03 ± 0,11	1,92 ± 0,10	1,71 ± 0,10
Fluoridy, %	1,90 ± 0,11	0,17 ± 0,02	0,072 ± 0,008
Sírany, %	1,25 ± 0,05	1,25 ± 0,06	0,60 ± 0,03
Uhličitany, %	0,36 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,46 ± 0,03

Tabulka II

Koncentrace vybraných látek ve vodných výluzích, připravených ze studovaných vzorků podle Vyhl. 383/2001 Sb. (cit.¹) (střední hodnota dvou měření)

Parametr	Výsledek analýzy vodného výluhu ze vzorku		
	A	B	C
pH	6,81 ± 0,14	6,30 ± 0,13	6,48 ± 0,13
Konduktivita, mS m ⁻¹	710 ± 15	608 ± 13	420 ± 9
Chloridy, mg l ⁻¹	1410 ± 141	1580 ± 158	1080 ± 108
Fluoridy, mg l ⁻¹	226 ± 23	122 ± 13	32 ± 4
Sírany, mg l ⁻¹	865 ± 87	993 ± 100	427 ± 43
Cd, mg l ⁻¹	17,6 ± 0,8	19,4 ± 1,2	25,3 ± 1,6
Mn, mg l ⁻¹	38 ± 2	14,7 ± 0,6	3,63 ± 0,15
Pb, mg l ⁻¹	3,03 ± 0,2	5,80 ± 0,35	3,84 ± 0,23
Zn, mg l ⁻¹	190 ± 8	1990 ± 80	1060 ± 43

nu [hm. %], w okamžitý obsah polutantu X během loužení v čase t , přepočítaný na sušinu [hm. %].

Závislosti vylouženého podílu sledovaných polutantů na čase pro studované vzorky jsou znázorněny na obr. 1–6. Koncentrace fluoridů byly stanoveny pouze u výluhů připravených ze vzorků A a B; u výluhů připravených ze vzorku C se při stanovení použitou technikou negativně projeví vysoké koncentrace síranů a chloridů a stanovení bylo pod mezí detekce.

Vliv hydrodynamických podmínek loužení

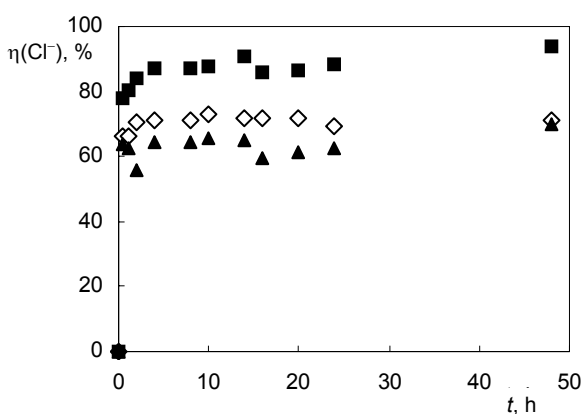
Odlišný hydrodynamický režim loužení (vzorek po promíšení nebyl dále promícháván nebo byl promícháván otáčením nádoby) se nejvýrazněji projevil u loužení slou-

čenin zinku (obr. 5), chloridů, síranů a fluoridů (obr. 3) ve vzorku B.

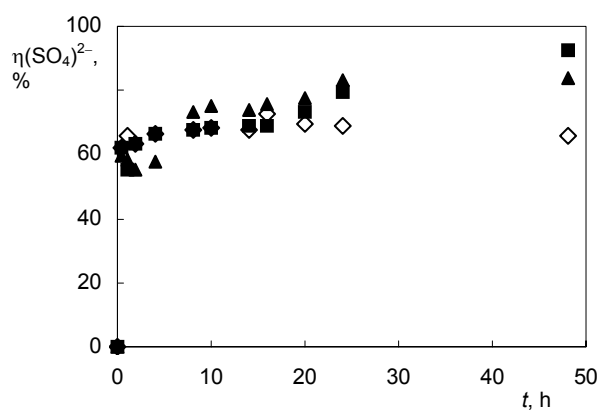
Typy kinetických závislostí loužení

Při vyluhování polutantů byly pozorovány tři rozdílné průběhy:

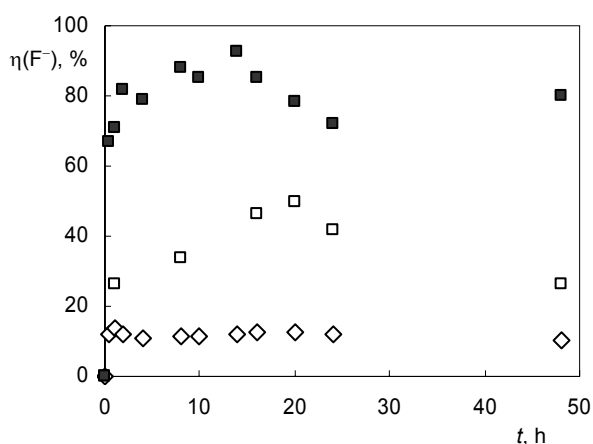
- vyloužený podíl polutantu rovnoměrně roste a ve sledované době dosáhne rovnovážného stavu (chloridy, fluoridy a sírany vzorku A, Zn vzorku C),
- vyloužený podíl polutantu roste, ale rovnovážného stavu po sledovanou dobu nedosáhne (sírany, chloridy, Cd vzorků B a C, Zn vzorku B),
- vyloužený podíl sledovaného parametru prochází maximem (Pb u všech vzorků, Cd a Zn vzorku A, fluoridy vzorku B).



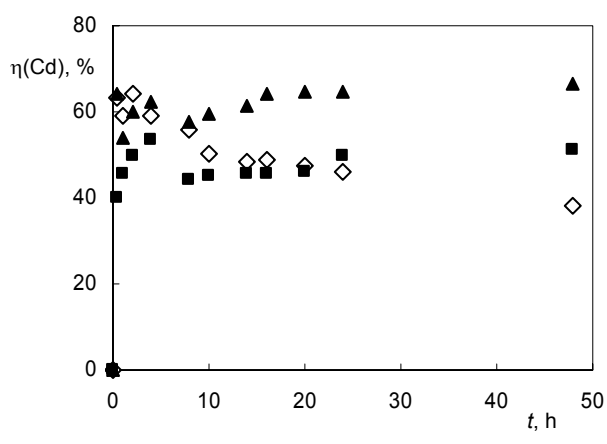
Obr. 1. Vyloužený podíl chloridů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲



Obr. 2. Vyloužený podíl síranů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲



Obr. 3. Vyloužený podíl fluoridů ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II (výluh získaný ze vzorku A -◇, B -■); a postupem I (výluh získaný ze vzorku B -□)



Obr. 4. Vyloužený podíl kadmia ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A -◇, B -■, C -▲

První a druhý typ závislosti vylouženého podílu polutantu na čase je možné vysvětlit postupným rozpouštěním rozpustných forem polutantů, třetí typ závislosti svědčí o současném průběhu dvou či více dějů. Po počátečním rozpouštění ve vodě rozpustných složek sloučenin olova u všech vzorků (obr. 6), sloučenin kadmia a zinku vzorku A (obr. 4 a 5), fluoridů vzorku B (obr. 3) začne převládat opačný proces, tj. vylučování rozpuštěného podílu polutantu z roztoku. Tento jev je možné vysvětlit následujícími způsoby:

1. Vznikem nerozpustných solí vzájemnou reakcí rozpuštěných složek ve vodném roztoku. Teoreticky může vznikat nerozpustný chlorid, fluorid a síran olovnatý, fluorid kademnatý a zinečnatý. Případný pokles obsahu fluoridů může být způsoben také vznikem nerozpustného fluoridu vápenatého. Účast fluoridových iontů v uvedených chemických reakcích byla prokázána u vzorku B, protože ve sledovaném časovém úseku došlo k poklesu vylouženého podílu fluoridových iontů (obr. 3).
2. Sorpcí kationtů na oxidu železitém, který je obsažen ve všech vzorcích. Nejvíce oxidu železitého (tab. I)

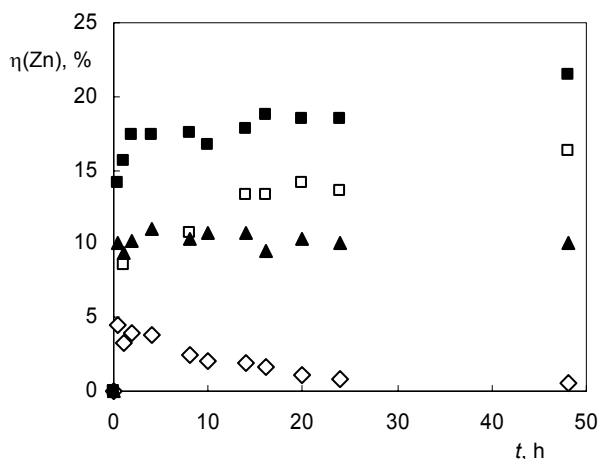
obsahuje vzorek A a tedy je schopen absorbovat nejen olovnaté, ale také zinečnaté a kademnaté ionty. Možnost sorpce uvedených kationtů na určitých minerálech nebo přímo na metalurgických odpadech popisují některé literární prameny^{14–16}. Uvedenou hypotézu potvrdily modelové testy, popsané v odstavci „Modelové testy vlivu obsahu oxidu železitého na průběh loužení“. Sorbovaný podíl Cd^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+} iontů, získaný z porovnání koncentrace iontu v roztoku před a po experimentu, uvádí tabulka III. Sorpce je intenzivnější při loužení za promíchávání než při sorpci v systému bez promíchávání v důsledku intenzivnějšího styku povrchu oxidu železitého s roztokem.

Výsledek svědčí o složitosti interakcí procesů v průběhu vyluhování. Po fyzikálním rozpouštění složek ve vodě rozpustných následují vzájemné chemické reakce mezi složkami vzniklého roztoku za vzniku nerozpustných solí. Složky extraktu se mohou také adsorbovat na povrchu louženého odpadu, popř. vzniklé sraženiny. Provedené experimenty dále potvrzují, že odpad ze stejné výroby (vzorky B a C) se i při velmi podobném chemickém slože-

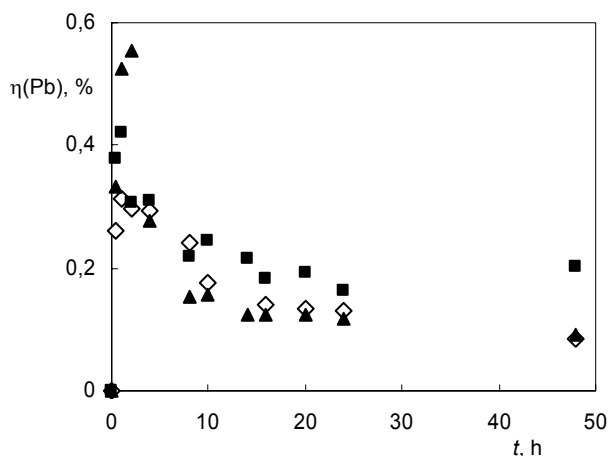
Tabulka III

Podíl iontu sorbovaný na oxidu železitém za podmínek loužení podle postupu I a II (střední hodnota dvou měření)

Sorbovaný kationt	Podíl iontu sorbovaného na oxidu železitém [%]					
	Cd^{2+}		Pb^{2+}		Zn^{2+}	
	I. postup	II. postup	I. postup	II. postup	I. postup	II. postup
Cd^{2+}	53	58	–	–	–	–
Pb^{2+}	–	–	100	100	–	–
Zn^{2+}	–	–	–	–	68	82
$Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	24	19	100	100	60	75



Obr. 5. Vyloužený podíl zinku ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II (výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲) a postupem I (výluh získaný ze vzorku B - □)



Obr. 6. Vyloužený podíl olova ve vodném výluhu vzorků loužených postupem II; výluh získaný ze vzorku A - ◇, B - ■, C - ▲

ni tuhé fáze nechová při styku s extrakčním činidlem (vodou) stejně. Příčinou jsou rozdíly v historii vlivem technologického procesu.

Závěr

Výsledky výzkumu vedou k závěru, že posuzování vlivu uvedených odpadů na životní prostředí založené na diskontinuálním loužení trvajícím 24 hodin je značně rozporuplné. V převážně většině sledovaných polutantů se již po 16 hodinách loužení vyloužený podíl polutantu výrazně nemění. Navíc bylo prokázáno, že prodlužování doby styku tuhé fáze odpadu s vodným extraktem způsobuje jejich zpětné vylučování z roztoku. Je pravděpodobné, že při kontinuálním loužení, které se více blíží podmínkám skládkování, by byl tento nedostatek testu odstraněn. Pro zjištění potenciální nebezpečnosti odpadu pro životní prostředí během skládkování by bylo vhodnější zjistit množství polutantů, které se nacházejí v lehce extrahovatelných formách, tj. ve formách vázaných v rozpustných minerálech, slabými elektrostatickými silami na povrchu materiálu nebo slabě adsorbovaných na povrchu minerálních a organických částic¹⁷.

Autorky děkují poskytovatelům výzkumného záměru CEZ 279 000017 a FRVŠ 2904/G1, v jejichž rámci předložený příspěvek vznikl.

LITERATURA

1. Vyhláška 383/2001 Sb. Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady. Praha: MŽP, 2001.
2. ČSN 72 2041: 1992. Chemický rozbor ocelářské strusky, část 9 – stanovení kovového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.
3. ČSN 72 2041: 1992. Chemický rozbor ocelářské strusky, část 12, stanovení oxidu železnatého. Praha: Český normalizační institut, 1992.
4. ČSN EN 196-2: 1993. Metody zkoušení cementu, Chemický rozbor cementu. Praha: Český normalizační institut, 1993.
5. ČSN 72 0118: 1974. Základní postup rozboru silikátů, stanovení celkové síry vázkovou metodou. Praha: Český normalizační institut, 1974.
6. ČSN 72 1178: 1967 Chemický rozbor kameniva. Praha: Český normalizační institut, 1967.
7. ČSN 72 0117: 1973. Základní postup rozboru silikátů, stanovení síranové síry vázkovou metodou. Praha: Český normalizační institut, 1973.
8. OFSA-04-02: 2000. Interní předpis Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení fluoridů v pevných vzorcích, CAL VŠB-TUO, červen 2000.
9. OFSA-07-01: 2000. Interní předpis Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení uhličitanů v pevných vzorcích. CAL VŠB-TUO, červen 2000.
10. Interní předpis č: OAA-04-01 VÚCHEM – Centrální analytické laboratoře VŠB-TU. Stanovení pH. Ostrava: VŠB-TUO, 1998.
11. Interní předpis č: OAA-04-02 VÚCHEM Centrální analytické laboratoře VŠB-TUO. Stanovení měrné vodivosti. Ostrava: VŠB-TUO, 1998.
12. Seidlerová J., Nováčková M.: Hutnické listy, roč. LVIII, č. 1–2, s. 13–18 (2003).
13. Seidlerová J., Valášková M., Šustaj O., Weiss Z.: Acta Metalurgica Slovaca, v tisku.
14. Lopez F. A., Perez C., Sainz E., Alonso M.: J. Chem.

- Technol. Biotechnol. 62, 200 (1995).
15. Coughlin B. R., Stone A. T.: Am. Chem. Soc. 29, 2445 (1995).
 16. CHen X., Wright J. V., Conca J. L., Peurrung L. M.: Environ. Sci. Technol. 31, 624 (1997).
 17. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Anal. Chem. 51, 844 (1979).

J. Seidlerová, H. Otoupalíková, and M. Nováčková
(*Department of Materials Chemistry, Mining Technical University, Ostrava*): **Kinetics of Leaching of Pollutants from Metallurgical Wastes**

Kinetics of leaching of Cd, Pb, Zn, chlorides, fluorides and sulfates from arch furnace dust and from production of cast iron were examined without and with moderate stirring according to a prescribed method. The test method is not correct as the amount of leached Cd, Pb and Zn may decrease with increasing leaching time. Based on the test, the evaluated waste may be classified into a less dangerous class of leachability and deposited in a less protected waste dump. For assessment of potential environmental danger of waste during dumping, it would be more appropriate to determine the amount of pollutants in easily extractable forms.

APROCHEM 2007

16. Konference • Chemické technologie • Ropa • Petrochemie • Polymery

Udržitelný rozvoj průmyslu • Výzkum • Školství • Prostředí • Bezpečnost • Legislativa
16. – 18. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

ODPADOVÉ FÓRUM 2007

2. Symposium • Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

Nebezpečné, chemické, biodegradabilní a inertní odpady • Termické využití • Recyklace
Sanace zátěží • Systémové otázky • Odpadní vody • Odpadní plyny • Čištění exhalací
18. – 20. duben 2007 • Milovy – Sněžné na Moravě • Hotel Devět Skal

Doprovodná technická výstavka • Firemní prezentace • Možnosti inzercí

Plná znění příspěvků na CD i v tištěné formě • Pro obě dílčí akce jediná registrace

Nabídky odborných příspěvků prosíme do 15.1.2007, výjimečně 31. 1. 2007 nebo jako dodatečné pro Konečný program. Plná znění příspěvků pro tištěný sborník a CD budou třeba do 15.3.2007.

2. Cirkulář – Pozvánka, Přihláška účasti a Program: na webových stránkách a poštou v únoru 2007

Připravuje: PCHE s ČSPCH, ČSCH, ČSCH, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR a CEMC

Kontakty: PCHE – PetroCHemEng, Ing. Jaromír Škarka, CSc., Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6
T/F: 220 518 698 • M: 607 671 866 • T/F: 233 336 138 (jen do 31. 5. 2007)

www.aprochem.cz • pche@csvts.cz