

## ZHODNOCENÍ APLIKACÍ POSTUPŮ VYLUHOVATELNOSTI Zn, Cd, Pb, Cr PRO JEMNOZRNNÉ METALURGICKÉ KALY

ROMAN GABOR<sup>a</sup> a JANA SEIDLEROVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> VÚHŽ a.s., 739 51 Dobrá 240, <sup>b</sup> Centrum nanotechnologií, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba  
gabor@vuhz.cz, jana.seidlerova@vsb.cz

Došlo 19.5.11, přepracováno 16.11.11, přijato 19.1.12.

Klíčová slova: sekvenční analýza, odpad, TCLP, vyluhovatelnost, biodostupnost

### Úvod

Výroba oceli je spojena s tvorbou výrazného množství tuhých odpadů. V rámci hutního podniku se jedná především o jemnozrnné kaly a odprašky, které vznikají při několikastupňovém čištění vysokopecních a ocelářenských plynů. Dlouhodobá recyklace těchto odpadů v rámci hutního podniku není vzhledem k obsahu neželezných kovů možná<sup>1</sup>.

V souladu s platnou legislativou<sup>2,3</sup> se při stanovení a hodnocení odpadů vychází ze zkoušek vyluhovatelnosti<sup>4</sup> a stanovení vybraných škodlivin v sušině. Tento postup umožní stanovit pouze celkový obsah sledovaných kovů a neumožňuje tak získat dostatečné informace vedoucí k posouzení potenciální toxicity a mobility jednotlivých polutantů. K tomuto účelu se využívá metoda sekvenční extrakce, která umožňuje stanovit specifické chemické formy jednotlivých polutantů, tzv. species a jejich způsob vazby v pevném vzorku při změnách environmentálních podmínek představovaných např. acidifikací, redoxním potenciálem nebo zvýšením koncentrací organických ligandů<sup>5</sup>. Základní a široce užívaný postup sekvenční analýzy byl navržen Tessierem<sup>6</sup>. Tento postup byl modifikován Kerstenem a Förtsnerem<sup>7</sup>, se snahou blíže specifikovat izolace Fe a Mg oxidů a hydroxidových fází.

Za účelem stanovení mobility těžkých organických látek a těžkých kovů přítomných v kapalných, pevných a vícefázových odpadech byla U. S. EPA (Environmental Protection Agency) vyvinuta procedura TCLP (toxicity characteristic leaching procedure)<sup>8</sup>.

Cílem předložené práce je zhodnotit možnosti indikovat mobilitu a potenciální biodostupnost vybraných kovových polutantů vzhledem k současným platným legislativním postupům v oblasti hodnocení vyluhovatelnosti odpadů.

### Experimentální část

Vzorek konvertorového kalu o zrnitosti menší než 1 mm byl pro zhodnocení chování Zn, Cd, Pb, Cr podroben zkoušce vyluhovatelnosti, postupům sekvenční extrakce podle Tessiera a Kerstena a vyluhovací proceduře TCLP.

Analýza pevné fáze vzorku kalu byla provedena plamenovou AAS, přístrojem GBC-Avanta po totálním rozkladu vzorků a metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie přístrojem SPECTRO-XEPOS. Obsah kovového železa a železa v oxidačním stupni II byl stanoven titračně, obsah železa v oxidačním stupni III byl vypočten z bilance forem železa a celkového obsahu. Obsah fluoridů a chloridů byl po spálení vzorku stanoven iontovým chromatografem fy WATERS s vodivostním detektorem Waters 431, sírany v pevném vzorku byly stanoveny gravimetricky. Celková koncentrace uhlíku byla stanovena přístrojem LC-144 fy LECO. Obsahy kovů v kapalných vzorcích byly stanoveny metodou plamenové a elektrotermické AAS (přístrojem UNICAM 989 QZ a GBC-Avanta) a AES-ICP (přístrojem SPECTRO CIROS VISION EOP). Koncentrace fluoridů, chloridů, síranů ve vodném výluhu byly stanoveny pomocí iontového chromatografu výše uvedených parametrů. Ke stanovení koncentrace rtuti byl využíván přístroj AMA 254. K určení fázového složení byla použita rentgenová prášková difrakční analýza, která byla provedena na přístroji Bruker D8 Advance typ (theta/2theta) vybaveném pozičně citlivým detektorem VANTEC.

Postupem podle Tessiera byly extrahovány sledované kovy, vázané ve výměnné frakci I (1 M MgCl<sub>2</sub>, pH 7, 1 h), frakci II na uhličitany (1 M NaOAc, pH 5, 5 h), frakci III na oxidy Mn a Fe (0,04 M NH<sub>2</sub>OHHCl v 25% HOAc, 96 °C, po dobu 6 h), frakci IV na sulfidy a organické látky (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2, 85 °C po dobu 5 h extrahovaný s 3,2 M NH<sub>4</sub>OAc v 20% HNO<sub>3</sub>, 0,5 h). Postupem podle Kerstena byly extrahovány kovy vázané ve výměnné frakci I (1 M NH<sub>4</sub>OAc, pH 7, 2 h), frakci II na uhličitany (1 M NaOAc, pH 5, 5 h), frakci III na oxidy Mn (0,1 M NH<sub>2</sub>OHHCl v 0,01 M HNO<sub>3</sub>, 12 h), frakci IV na amorfní oxidy Fe (0,1 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, pH 3, 24 h ve tmě), frakci V na sulfidy a organické materiály (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2, 85 °C po dobu 2 h extrahovaný s 1 M NH<sub>4</sub>OAc v 6% HNO<sub>3</sub>, 12 h).

K stanovení sledovaných parametrů podle metodiky TCLP byl připraven: a) extrakční roztok I (pH 4,93±0,05 z bezvodé CH<sub>3</sub>COOH a 1 M NaOH), b) extrakční roztok II (pH 2,88±0,05 pouze z bezvodé CH<sub>3</sub>COOH). Stanovení vhodného extrakčního činidla se určilo na základě pH suspenze tvořené 5 g vzorku a 96,5 ml demineralizované vody. Jestliže je pH < 5,0, použil se extrakční roztok I, při pH > 5,0 se k připravené směsi přidalo 3,5 ml 1 M HCl a zahřálo se na teplotu 50 °C po dobu 10 min. Bylo-li výsledné pH < 5,0, použil se extrakční roztok I, bylo-li pH > 5,0, použil se extrakční roztok II.

## Výsledky a diskuse

Chemické složení vzorku konvertorového kalu (s obsahem vlhkosti 21,5 %) uvedené v tab. I potvrzuje vysoký obsah železa (60 hm.% z toho 8,71 hm.% tvoří kovová forma) a významný podíl neželezných kovů, především Zn a Pb.

Připravený vodný výluh byl hodnocen v souladu s platnou legislativou hodnocení odpadů, výsledky jsou uvedeny v tab. I. Podle limitních hodnot tříd vyluhovatelnosti byl odpad zařazen na základě zvýšené koncentrace fluoridů do třídy vyluhovatelnosti IIa. V případě sledovaných neželezných kovů Zn, Cd, Pb a Cr nedošlo k překročení limitní hodnoty koncentrace u třídy vyluhovatelnosti I.

Podle popsaného postupu bylo pro přípravu extraktů podle metodiky TCLP určeno extrakční činidlo II. Ze stanovených koncentrací sledovaných kovů Zn, Cd, Pb a Cr uvedených v tab. I vyplývá, že koncentrace Zn a Cd překračují limitní koncentrace třídy vyluhovatelnosti I a analyzovaný extrakt tak odpovídá požadavkům třídy vyluhovatelnosti IIa. Aplikace selektivních extrakčních postupů podle Tessiera a Kerstena umožnily definovat a izolovat

jednotlivé fyzikálně-chemické frakce a stanovit v nich vázané sledované kovy, jejich koncentrace uvádí tab. II.

### Ionto-výměnná a uhličitánová frakce

V této frakci vázané prvky jsou snadno uvolnitelné do životního prostředí již při mírně kyselých podmínkách<sup>9</sup>, a proto z pohledu skládkování odpadů představují nejvýznamnější riziko ze všech frakcí<sup>10</sup>. Z celkového obsahu v této frakci je podle Tessiera (44,6 %, 0,83 mg l<sup>-1</sup>) a Kerstena (27,2 %, 0,74 mg l<sup>-1</sup>) nejvýznamněji zastoupeno Cd. Ze srovnání součtu koncentrací Zn, Pb a Cd Tessierovým postupem ve frakcích FI a FII, s limitními koncentracemi Vyhl. 294/2005 Sb. je zřejmé, že převyšují stanovené limity třídy vyluhovatelnosti III. Stanovené koncentrace Cr odpovídají třídě vyluhovatelnosti IIa. V případě aplikace postupu podle Kerstena byla ve srovnání s koncentračními limity třídy vyluhovatelnosti III překročena hodnota u Cd a Zn. Získané hodnoty Pb a Cr jsou menší než příslušné limity třídy vyluhovatelnosti IIa. Množství uvolněného Cr bylo v součtu uvedených frakcí nejnižší a to jak podle Tessiera (2,2 %, 1,81 mg l<sup>-1</sup>), tak podle Kerstena (0,5 %, 0,49 mg l<sup>-1</sup>).

Tabulka I

Koncentrace sledovaných parametrů v pevné fázi, vodném výluhu a extraktu dle TCLP

Sledovaný parametr	Koncentrace v pevném vzorku [%]	Koncentrace ve vodném výluhu [mg l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace v extraktu TCLP [mg l <sup>-1</sup> ]
pH	–	10,6	nestanovuje se
RL <sup>a</sup>	–	288	nestanovuje se
Chloridy	0,05	70	nestanovuje se
Fluoridy	0,02	6,20	nestanovuje se
Sírany	0,24	78	nestanovuje se
Fenolový index	–	<0,05	nestanovuje se
DOC <sup>b</sup>	nestanovuje se	1,87	nestanovuje se
As	< 1 <sup>c</sup>	<0,01	<0,01
Ba	0,005	<0,02	<0,026
Cd	0,003	<0,005	0,13
Cr celkový	0,077	<0,03	<0,05
Cu	0,006	<0,03	<0,05
Hg	0,537 <sup>c</sup>	<0,001	<0,001
Ni	< 0,006	<0,02	<0,42
Pb	0,21	<0,05	<0,05
Se	24 <sup>c</sup>	<0,01	<0,01
Sb	22 <sup>c</sup>	<0,01	<0,006
Zn	1,6	0,088	9,23
Mo	0,006	0,019	0,057

<sup>a</sup> RL – rozpuštěné látky, <sup>b</sup> DOC – rozpuštěný organický uhlík, <sup>c</sup> vyjádřeno v mg kg<sup>-1</sup>

Tabulka II

Koncentrace sledovaných kovů v jednotlivých frakcích extrakčních postupů

Frakce	Koncentrace sledovaných kovů v extraktech podle Tessiera [ $\text{mg l}^{-1}$ ]			
	Zn	Cd	Pb	Cr
FI	<0,01	0,03	<0,05	<0,05
FII	143	0,80	9,96	1,81
FIII	374	0,49	84	6,05
FIV	33,6	0,04	43,3	5,49
Frakce	Koncentrace sledovaných kovů v extraktech podle Kerstena [ $\text{mg l}^{-1}$ ]			
FI	3,99	0,04	<0,05	<0,05
FII	73,4	0,70	4,13	0,49
FIII	41,3	0,33	0,16	<0,05
FIV	86,5	0,40	53,5	8,35
FV	265	0,45	104	3,45

### Redukovatelná frakce

V této frakci jsou zastoupeny všechny kovy vázané na oxidy Fe a Mn, které se mohou uvolnit v případě vystavení odpadů redukčním podmínkám. Účinnost extrakce je vedle výběru a selektivity aplikovaných činidel ovlivněna také pH, koncentrací, extrakčním časem, teplotou a dosaženou úrovní extrakce v předchozím stupni. Redukční činidlo  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  ( $E^\circ = -1,87 \text{ V}$ ), používané v postupu podle Tessiera, uvolňuje kovy především vázané na oxidy Mn (Frakce III). Aplikací postupů podle Kerstena lze rozlišit prvky vázané na oxidy Mn (Frakce III) a prvky vázané na amorfní oxidy Fe (Frakce IV). Ze srovnání množství uvolněných polutantů do redukovatelné frakce vyplývá, že podle obou aplikovaných postupů je množství Cd a Cr vázané v této frakci srovnatelné. Naopak aplikací metody podle Tessiera je v redukovatelné frakci vyšší zastoupení Pb (50,1 %,  $84 \text{ mg l}^{-1}$ ). Postupem podle Kerstena bylo zjištěno, že větší podílové zastoupení sledovaných kovů je vázáno na amorfní oxidy Fe.

### Oxidovatelná frakce

Frakce představuje množství kovů vázaných na organický materiál a sulfidy, které by mohly být uvolněny do životního prostředí v případě oxidačních podmínek. V případě použití Kerstenova postupu došlo zřejmě vlivem extrakční doby k uvolnění většího podílu Zn (14,7 %,  $265 \text{ mg l}^{-1}$ ), Cd (16,5 %,  $0,45 \text{ mg l}^{-1}$ ), Pb (43,9 %,  $104 \text{ mg l}^{-1}$ ). Po aplikaci oxidačního činidla  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77 \text{ V}$ ) v obou extrakčních postupech se vedle organické hmoty částečně rozpouští také sulfidy.

### Reziduální frakce

Kovy obsažené v této frakci jsou vázány v krystalové struktuře minerálů a představují tak frakci, která je obtížně extrahovatelná. V obou aplikovaných extrakčních postu-

pech bylo dosaženo největšího podílového zastoupení u Zn (podle Tessiera 63,5 %, podle Kerstena 73,9 %) a Cr (podle Tessiera 73,9 %, podle Kerstena 86,8 %). Tento výsledek je v dobré shodě s výsledky z provedené fázové analýzy, kterou bylo dokázáno, že velká část Zn je vázána ve franklinitu  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Vedle franklinitu může být Zn vázán také v  $\text{ZnCl}_2$  (cit.<sup>11</sup>).

Získané výsledné koncentrace sledovaných kovů prokázaly závislost na vybraných postupech vyluhovatelnosti určených k hodnocení nebezpečnosti odpadu. Rozdílné výsledky distribuce sledovaných kovů mezi jednotlivými frakcemi lze vysvětlit rozdílnou selektivitou extrakčních roztoků, kterou ovlivňuje nejen složení, ale také koncentrace. Nevýznamný vliv mají rozdílné operační podmínky (extrakční čas, teplota).

### Závěr

Obsahy kovů v připravených vyluzích z konvertorového kalu podle standardního testu vyluhovatelnosti odpadové legislativy (Vyhl. 294/2005 Sb.) řadí tento odpad mezi odpady, které lze sládkovat na skládkách inertního odpadu (třída vyluhovatelnosti I). Uvedeným postupem zjištěné množství uvolněných kovů do vodného výluhu odpovídající skupině biodostupných prvků není tedy významné. Z distribuce kovů (Cd, Cr, Pb a Zn) získané dvěma extrakčními postupy dle Tessiera (a) a Kerstena (b) naopak vyplývá, že Cd (44,6 %, resp. 27,2 %) se vyznačuje vysokou mobilitou a biodostupností. Ze srovnání součtu koncentrací Cd, Zn i Pb v ionto-výměnné a uhličitánové frakci (biodostupné formy) s limitními koncentracemi vyhlášky 294/2005 Sb. jednoznačně vyplývá, že studovaný odpad by z tohoto pohledu měl být zařazen do třídy vyluhovatelnosti III. To znamená, že odpad je s následnou stabilizací ukládán na skládky nebezpečného odpadu. Současný přístup k posouzení mobility a potenciální biodostupnosti sledovaných kovů v oblasti hodnocení nebezpečnosti

odpadů nelze na základě dosažených výsledků sekvenční extrakce považovat za vhodný. Dosažené výsledky při hodnocení nebezpečnosti konvertorového kalu tedy ukazují na rozpor mezi postupem definovaným odpadovou legislativou a postupem hodnocení s využitím sekvenční extrakce.

*Tato práce byla provedena v rámci řešení projektu TA02020777 Výzkum a vývoj environmentálně šetrných technologií pro recyklaci hutních odpadů.*

#### LITERATURA

1. Kurša M., Leško J., Kret J. a kol.: Hutnické Listy 7-8, 130 (1999).
2. Vyhláška 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, Praha, MŽP 2005.
3. Vyhláška 376/2005 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů, Praha, MŽP 2005.
4. ČSN EN 12457-4 (838005): Charakterizace odpadů-vyluhování-ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4. Český normalizační institut, červenec 2003.
5. Rauret G.: Talanta 46, 449 (1998).
6. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Anal. Chem. 51, 844 (1979).

7. Kersten M., Förstner U.: Water Sci. Technol. 18, 121 (1986).
8. U. S. EPA, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Appendix 1, Federal Register, 51 (216), 1986.
9. Hullebusch E. D., Utomo S., Zandvoort M. H., Lens N. L. P.: Talanta 65, 549 (2005).
10. Suzuki K., Ono Y.: Chemosphere 71, 922 (2008).
11. Seidlerová J.: *Metody hodnocení metalurgických odpadů*. 1. vydání. Repronis, Ostrava 2009.

**R. Gabor<sup>a</sup> and J. Seidlerová<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>VÚHŽ Co., <sup>b</sup>Nanotechnology Centre, Faculty of Mining, Technical University, Ostrava): **Evaluation of Leaching Procedures for Zn, Cd, Pb, Cr from Fine Metallurgical Sludges**

The current assessment of waste hazard is based on the leachability test and determining factors according to the current legislation. To consider the mobility and potential bioavailability TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure) procedures according to the U.S. EPA and the sequential extraction according to Tessier and Kersten have been used. It was shown that the current assessment method, based just on the determination of the total concentration of the leached metals in the aqueous extract, does not give information on bioavailable forms. The final evaluation of metallurgical waste, based on sequential extraction, suggests the necessity of storing this waste in hazardous-waste landfills.