

Chemická stabilita mikrovlnne vitrifikovaných odpadov

Milota Pyszková, Michal Lovás, Ingrid Znamenáčková a Štefan Jakabský¹

Chemical Stability of Microwave Vitrified Waste

This article presents the applications of microwave energy in the environmental technologies. A considerable attention is devoted to the microwave vitrification of a magnetic carrier used for the waste water treatment. The TCLP test was used for a chemical durability determination of the vitrificate prepared by the microwave vitrification. The obtained results show a very good chemical stability. The main advantage of the microwave application in the vitrification process is a rapid heating.

Key words: microwave radiation, vitrification, waste, heavy metal ions, TCLP test

Úvod

Rozvinutý priemysel v posledných desaťročiach produkuje značné množstvo odpadov (popolčeky, popoly, kaly, metalurgické trosky, rádioaktívne odpady atď.), ktoré sú v rôznej miere toxické. Sprisňujúce sa požiadavky na kvalitu nášho životného prostredia nás nútia riešiť problematiku likvidácie alebo ukladania týchto odpadov, pretože legislatíva nakladania s odpadmi bude z roka na rok prísnejšia, možnosť ukladania odpadov bude postupne obmedzovaná a odpady bude nutné prepracovávať.

Vývoj vitrifikačnej technológie bol prvýkrát zaznamenaný v 70-tych rokoch minulého storočia v stredisku na spracovanie vysokoaktívneho odpadu v Marcoule vo Francúzsku (www). Postupne sa začala táto technológia používať na spracovanie ďalších odpadov, nielen rádioaktívnych. Pri tomto technologickom procese sa zo vstupných surovín tepelným spracovaním vytvorí sklená fáza, ktorá viaže do vlastnej štruktúry prítomné škodliviny a znižuje alebo úplne odstraňuje toxicitu spracovávaných odpadov.

V posledných rokoch sa venuje pozornosť čisteniu vôd znečistených iónmi ťažkých kovov pomocou magnetických sorbentov (nosičov). Ako magnetické sorbenty (nosiče) sa používajú odpady z metalurgického priemyslu a tepelnej energetiky, konkrétne tzv. albánsky lúženec, obsahujúci magnetit, ktorý vzniká pri výrobe Ni v Seredi, červený kal z výroby Al_2O_3 zo Žiaru n/Hronom a magnetická frakcia popola z tepelnej elektrárne EVO Vojany (Václavíková, 2002).

V niklovej huti v Seredi, v ktorej bola výroba definitívne zastavená v roku 1994, sa vyrábala nikol z albánskej železo-niklovej rudy s obsahom niklu okolo 1 %. Lúženec vzniká po vylúhovaní niklu a kobaltu z lateritickej železoniklovej rudy. Cieľom tohto príspevku je poukázať na možnosť mikrovlnnej vitrifikácie lúženca ako nosiča iónov ťažkých kovov.

Podstata mikrovlnnej vitrifikácie

Vitrifikáciou dochádza k taveniu odpadu pri vysokých teplotách (nad 1000 °C), a tým k jeho premene na sklovitý materiál. Sklá vynikajú vysokou odolnosťou proti pôsobeniu vody, preto umožňujú oddelenie nebezpečných látok od životného prostredia i pri ich vysokých koncentráciách vo vitrifikovanom produkte. Okrem toho pri vitrifikácii dochádza k značnej redukcii objemu odpadu.

Vitrifikáciou je možné zneškodniť rôzne odpady (kvapalné, kaly, tuhé odpady), preto v dobre navrhnutom vitrifikačnom zariadení je možné spracovať rôzne typy odpadov s minimálnou predúpravou. Hlavnou nevýhodou tejto technológie, na rozdiel od skládkovania alebo cementácie, sú vysoké náklady súvisiace s veľkou energetickou spotrebou počas vitrifikácie. Celkové náklady sa dajú znížiť zlepšením taviacej technológie a premenou produktov vitrifikácie na užitočný materiál s potenciálnym využitím. Vzniknuté sklo je dostatočne inertné, aby z neho bolo možné vyrábať napr. stavebné sklo ako sú dlaždice, obklady, strešné krytiny a pod.

Pri vitrifikácii odpadov sa bežne používa sklo ako hlavná sklotvorná zložka. Mikrovlnný ohrev bežných skiel je obtiažny. Výnimkou sú sklá s vyšším percentom kovu napr. zvaračské čierne sklo (obsahuje železo) alebo olovený kryštál s vysokým obsahom olova. Mikrovlnná vitrifikácia odpadov s prímiesou olovnatých skiel je výhodná z hľadiska ohrevu, ale vzniknuté vitrifikáty sú chemicky nestabilné (Lovás et al., 2003).

Väčšina skiel mikrovlny neabsorbuje, preto je potrebné ich nejakým spôsobom aktivovať.

¹ Ing. Milota Pyszková, RNDr. Michal Lovás, PhD, Ing. Ingrid Znamenáčková, Ing. Štefan Jakabský, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 1. 12. 2004)

Aktivácia je možná:

- elektrickým predohriatím skla na 500 – 600 °C (hybridný systém),
- pridaním susceptorov – látok, ktoré absorbujú mikrovlny už pri normálnej teplote,
- aplikáciou náterov pohlcujúcich mikrovlnné žiarenie alebo hydratáciou – tento spôsob sa nepoužíva v priemyselnom rozsahu,

Špeciálnou metódou aktivácie skla, je vytváranie mikrovlnného poľa s vysokou intenzitou na minimálnom priestore ktoré spôsobuje lokálne tavenie skla, ktoré sa rozšíri do celého priestoru (Hájek, 1999).

V tejto súvislosti sa dá veľmi dobre využiť priaznivá závislosť miery absorpcie mikrovlnného žiarenia na teplote, pretože s teplotou skla absorpcia mikrovln prudko stúpa, a tým rastie i rýchlosť a intenzita ohrevu. Dôsledkom tohto javu je, že od určitej hodnoty (spravidla cca 500 °C) prudko až exponenciálne narastá teplota. V prípade mikrovlnného ohrevu sa objemovo a selektívne ohrieva iba vzorka, pri klasickom ohreve je potrebné vyhriať celú pec a vzorka sa vyhrieva vedením tepla. Teplotný profil a rýchlosť ohrevu sú rozdielne. V klasickej peci rýchlosť ohrevu závisí na teplote pece a tepelnej vodivosti materiálu. Pri mikrovlnnom ohreve dochádza k objemovému ohrevu.

V realizovaných experimentoch bola „aktivácia“ skla zabezpečená prítomnosťou v mikrovlnnom poli dobre sa ohrievajúceho magnetitu, ktorý je zložkou albánskeho lúženca (obsah Fe_3O_4 je 54,09 %).

Experimentálna časť

Charakteristika vzoriek

Chemické a mineralogické zloženie albánskeho lúženca je uvedené v tabuľkách 1 a 2.

Tab. 1. Chemické zloženie albánskeho lúženca

Tab. 1. Chemical composition of Albanian leaching residuum

Fe_{celk} [%]	Fe^{2+} [%]	Fe^{3+} [%]	Fe_{kov} [%]	SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	Cr_2O_3 [%]	NiO [%]
45,89	17,60	26,29	1,32	15,03	4,80	3,54	2,21	1,06	0,17

Tab. 2. Mineralogické zloženie albánskeho lúženca

Tab. 2. Mineralogical composition of Albanian leaching residuum

magnetit [%]	kremeň [%]	wustit [%]	kalцит [%]	ferochrómpikotit [%]
54,09	13,15	8,02	6,32	5,51

Laboratórne boli pripravené roztoky $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Regulácia pH bola uskutočnená prídavkom NaOH. Po vyzrážaní obsahovala vzniknutá zrazenina 200 mg iónov Cu^{2+} , Cd^{2+} a Co^{2+} . Zrazenina s vyzrážanými ťažkými kovmi bola testovaná pomocou TCLP testu.

Na vitrifikáciu albánskeho lúženca bolo použité bezfarebné obalové sklo, ktorého chemické zloženie je uvedené v tabuľke 3.

Tab. 3. Chemické zloženie bezfarebného obalového skla

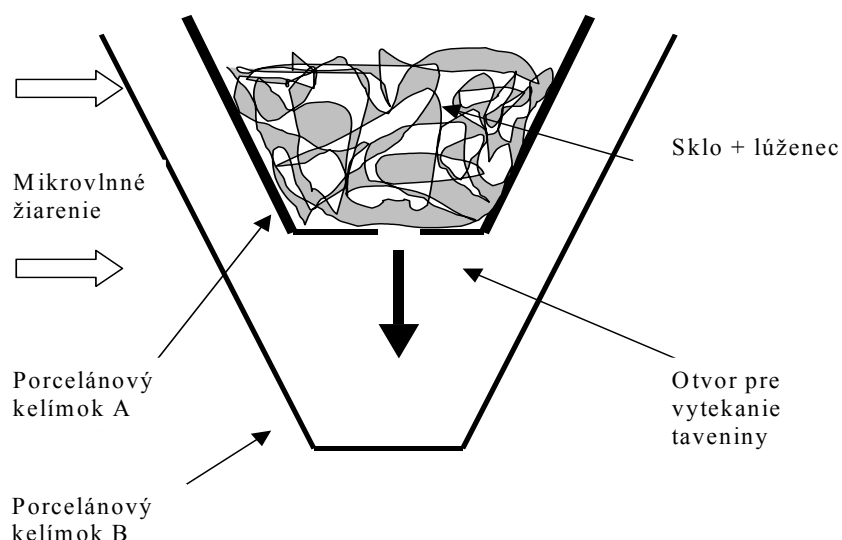
Tab. 3. Chemical composition of colorless packing glass

SiO_2 [%]	Al_2O_3 [%]	Fe_2O_3 [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na_2O [%]	K_2O [%]	SO_3 [%]	BaO [%]
72,4	1,7	0,05	1,7	9,6	13,8	0,6	0,18	0,2

Zrinitosť použitého skla bola –3 mm. Vitrifikácia bola realizovaná pri rôznych hmotnostných pomeroch skla a albánskeho lúženca s vyzrážanými iónmi ťažkých kovov.

Zariadenia a metódy

Experimenty mikrovlnnej vitrifikácie boli realizované v mikrovlnnej peci Panasonic typ NN-5251B, ktorá pracuje pri frekvencii 2450 MHz a maximálnom výkone 900 W. Vitrifikácia bola uskutočnená v keramických nádobach podľa obr. 1. Kelímky boli tepelne izolované. Doba mikrovlnného ohrevu bola 40 minút. Po dosiahnutí teploty tavenia pretekala vzorka z kelímka A do kelímka B.



Obr. 1. Schematické usporiadanie kelímkov pri mikrovlnnej vitrifikácii
Fig. 1. The arrangement of crucibles at the microwave vitrification

Chemická stabilita získaných vitrifikátov bola vyhodnocovaná pomocou TCLP testu (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). V teste TCLP sa používa jeden z dvoch extrakčných roztokov, ktorý sa vyberie na základe stanovenia pH vodného výluhu odpadu pripraveného podľa predpísaného postupu.

Ak je hodnota pH vodného výluhu odpadu menšia ako 5, potom sa ako vylúhovacie médium používa extrakčný roztok 1 s pH 4,93, ktorý sa skladá z 5,7 ml kyseliny octovej rozpustenej v 500 ml deionizovanej vody, do ktorej sa pridá 64,3 ml 1M NaOH. Výsledný roztok sa zriedi na objem 1l.

Ak je hodnota pH vodného výluhu odpadu väčšia ako 5, ako vylúhovacie médium sa používa extrakčný roztok 2 s pH 2,88, ktorý pozostáva z 5,7 ml kyseliny octovej rozpustenej v deionizovanej vode na celkový objem 1l.

Extrakčný roztok sa pridá k odpadu o zrnitosti menšej než 1 cm, v pomere 1 diel odpadu ku 20 dielom extrakčného roztoku. Uzavretá banka sa mieša 18 hodín pri teplote okolia 25 °C. Výluh sa získa prefiltrovaním cez filter s veľkosťou pórov 0,6 – 0,8 μm, z výluhu sa stanoví koncentrácia ťažkých kovov.

V našich experimentoch sme použili pri TCLP teste albánskeho lúženca s vyzrážanými ťažkými kovmi extrakčný roztok 2. Na TCLP test vitrifikovaných vzoriek bol použitý extrakčný roztok 1.

Výsledky a diskusia

Výsledky TCLP testu albánskeho lúženca s vyzrážanými iónmi ťažkých kovov sú uvedené v tabuľke 4. Z výsledkov testu vyplynulo, že ióny prechádzajú do roztoku.

Tab. 4. TCLP test albánskeho lúženca ako nosiča iónov ťažkých kovov
Tab. 4. TCLP test of Albanian leaching residuum as a heavy metals carrier

Cd [mg.l ⁻¹]	Cu [mg.l ⁻¹]	Co [mg.l ⁻¹]
540,5	51,3	827

Albánsky lúženec s vyzrážanými ťažkými kovmi bol vysušený. Po pridaní skla v rôznych pomeroch bola uskutočnená vitrifikácia pri vyššie uvedených podmienkach. Po vitrifikácii boli vitrifikáty vyhodnotené pomocou TCLP testu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 5.

Tab. 5. TCLP test albánskeho lúženca po vitrifikácii
Tab. 5. TCLP test Albanian leaching residuum after vitrification

Vzorka	Vzájomný pomer [%]		Analyzované prvky		
	sklo	alb. lúženec	Cd [mg.l ⁻¹]	Cu [mg.l ⁻¹]	Co [mg.l ⁻¹]
1	70	30	0,10	0,85	0,08
2	65	35	0,64	1,11	0,10
3	60	40	0,57	1,36	0,13
4	55	45	0,65	0,89	0,11
5	50	50	0,85	1,33	0,14

Z porovnania výsledkov TCLP testu pred a po vitrifikácii vyplýva, že prechod iónov ťažkých kovov je vo všetkých prípadoch veľmi nízky a je závislý na množstve pridaného skla. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri pomere 70:30 (sklo:albánsky lúženec).

Záver

Mikrovlnná vitrifikácia je perspektívna metóda na stabilizáciu odpadov. Vzniknuté vitrifikáty vykazujú dobrú chemickú stabilitu. Ďalší výskum bude zameraný na testovanie mechanických vlastností mikrovlnne vitrifikovaných odpadov.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy č. 2/2105/22 grantovej agentúry VEGA.

Literatúra - References

- Hájek, M.: Mikrovlnné tavení skla., *Sklář a keramik*, 1999, roč. 49, č. 11, 281-284.
- Lovás, M., Pyszková, M., Znamenáčková, I., Jakabský, Š.: Testovanie vylúhovateľnosti mikrovlnne vitrifikovaných odpadov., *Zb. XII. vedecké sympóziium s medzinárodnou účasťou "O ekológii vo vybraných aglomeráciách Jelšavy - Lubenika a stredného Spiša"* (eds. S. Hredzák, L. Bindas), UVL Košice, ÚGt SAV Košice, Hrádok 2003, s. 314 - 317.
- Václavíková, M.: Selected Results on Wastewaters Decontamination by means of Magnetic Sorbents. Proc. of the 6th Conference on Environment and Mineral Processing, Part I. (ed. Peter Fečko), VŠB-TU Ostrava, June 2002, pp. 211 - 215.