

STUDIUM VYLUHOVATELNOSTI ANORGANICKÝCH SLOUČENIN SÍRY Z POPÍLKŮ POMOCÍ pH-STATICKÉHO VYLUHOVACÍHO TESTU

PAVEL JANOŠ a MICHAELA WILDNEROVÁ

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84,
400 01 Ústí nad Labem, e-mail: pavel.janos@vuanch.cz

Došlo dne 10.XI.1999

Klíčová slova: popílký, vyluhovací test, anorganické sloučeniny síry

Úvod

Popílek je pevný odpad vznikající při spalovacích procesech zejména při spalování hnědého uhlí v tepelných elektrárnách, ale i ve spalovnách spalujících různé typy odpadů. Velké množství popílku je dosud ukládáno na skládky, nicméně jeho nezanedbatelná část je využívána např. ve stavebnictví¹, jako přísada do betonu², a je zkoumána i možnost využití popílku pro stabilizaci čistírenských kalů³. Vzhledem k obrovským produkovaným množstvím vyžaduje veškeré nakládání s popílkem důkladné posouzení s tím spojených environmentálních rizik. K tomu je třeba znát nejen údaje o chemickém složení, ale zejména o schopnosti popílku uvolňovat toxické prvky, případně jiné škodlivé složky, do životního prostředí.

Pro hodnocení pevných odpadů je u nás zaveden vyluhovací test podle Metodického pokynu MŽP ČR⁴, jeho aplikace na popílký byla předmětem předchozích sdělení^{5,6}. Při tomto testu se vzorek louží destilovanou nebo deionizovanou vodou, a proto je vyluhované množství dáno především vlastnostmi zkoumaného materiálu. To však nemusí odrážet dostatečně věrně podmínky, jimž je materiál vystaven v přírodě, např. vliv kyselých dešťů. Pro podrobnější studium vlastností odpadů byla navržena řada různých vyluhovacích testů využívajících různých loužicích činidel. Kvalifikovaný přehled vyluhovacích testů pro odpady, sedimenty a kontaminované zeminy zpracovali Kolčava a Toman⁷. Jedním z testů v poslední době často používaných ke studiu vyluhovatelnosti jak anorganických, tak organických kontaminantů^{8–11} je tzv. pH-statický test, při němž se provádí loužení při konstantní hodnotě pH (upravované obvykle kyselinou dusičnou). Tento typ testu (CEN TC 295 WG6) je připravován k harmonizaci v zemích Evropské unie a nedávno byly zveřejněny předběžné výsledky rozsáhlého projektu zaměřeného na sledování vyluhovatelnosti těžkých kovů z různých typů odpadů¹². Obsah vyluhovatelných forem dalších anorganických polutantů v odpadech byl zkoumán méně často, neboť jde z hlediska vlivů na životní prostředí o složky většinou méně nebezpečné. V případě dalšího využití odpadů je však často třeba znát celkové obsahy a vyluhovatelnost některých makrosložek. Jako příklad je možno uvést již zmíněnou aplikaci popílku jako přísady do betonu, kdy je nutno sledovat obsah a vyluhovatelné formy sloučenin síry, neboť tyto sloučeniny způsobují degradaci betonu².

V této práci byl pH-statický vyluhovací test použit ke

sledování vyluhovatelnosti anorganických sloučenin síry z různých typů popílků.

Experimentální část

Materiál a chemikálie

K vyluhovacím testům byly použity tři typy popílků označené CW-6, CW-10 a CW-11. Popílek CW-6 byl zachycen na odlučovačích ve spalovně komunálního odpadu v Miláně, Itálie, popílký CW-10 a CW-11 byly získány z elektráren spalujících hnědé uhlí ze Slovenska, resp. z Maďarska. Vzorky o hmotnosti několika desítek kilogramů byly vysušeny při pokojové teplotě, rozemlety, přesítovány přes síto s velikostí ok 90 μm a homogenizovány v mísicím bubnu po dobu dvou týdnů. Vzorky byly připravovány v Joint Research Centre, Ispra, Itálie, za použití standardních postupů pro přípravu referenčních materiálů¹³. Hlavní krystalické fáze identifikované v popílcích rentgenovou difrakční analýzou a obsahy hlavních prvků stanovené semikvantitativní rentgenovou spektrální analýzou jsou uvedeny v tabulce I. Z rentgenové analýzy dále vyplývá, že síra je v popílcích vázána převážně ve formě oxidických sloučenin, nikoliv ve formě sulfidů.

K vyluhům a přípravě roztoků byla použita deionizovaná voda. K úpravě pH byla použita kyselina dusičná čistoty p. p. nebo hydroxid sodný, p. a. (Lachema, Brno).

Tabulka I

Chemické a fázové složení popílků CW-6, CW-10 a CW-11

Prvek [%]	CW-6	CW-10	CW-11
Na	10,6	0,64	0,34
K	7,6	1,71	0,49
Ca	13,5	3,85	35,2
Mg	0,67	1,19	2,26
Al	3,56	9,70	3,98
Si	4,76	28,2	6,31
Fe	0,80	5,67	2,82
Cl	20,0	<DL ^a	<DL ^a
S	4,26	0,60	8,01
<i>Hlavní identifikované fáze</i>			
	NaCl	SiO ₂	CaSO ₄
	KCl	Fe ₂ O ₃	CaO
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇		Fe ₂ O ₃
	CaSO ₄		

^a Detekční limit

Vyluhovací test

Byl použit postup vycházející z testu připravovaného k harmonizaci technickou komisí CEN TC 292, modifikovaný a ověřený v Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA), Řím, Itálie¹⁴. Základní charakteristiky testu jsou: poměr kapalné a pevné fáze 10 : 1, celková doba loužení 24 hod. loužení se provádí vodou při konstantní hodnotě pH udržované přidávkem kyseliny dusičné nebo hydroxidu sodného.

Tabulka II

Opakovatelnost a reprodukovatelnost pH-statického testu vyluhovatelnosti síry z popílku CW-6

Hodnota pH	Vyluhované množství [mg.kg ⁻¹]	Směrodatná odchylka opakovatelnosti, s_r [mg.kg ⁻¹]	Variační koeficient opakovatelnosti, V_r [%]	Směrodatná odchylka, reprodukovatelnosti, s_R [mg.kg ⁻¹]	Variační koeficient reprodukovatelnosti, V_R [%]	s_w^a [mg.kg ⁻¹]
3	6050	525	8,68	665	10,99	378
5	5850	222	3,79	233	3,98	190
11	12847	858	6,68	910	7,08	329
N ^b	12648	591	4,67	591	4,67	116

^a Vnitrolaboratorní opakovatelnost dosažená na pracovišti autorů této práce, ^b loužení vodou bez úpravy pH („přirozená“ hodnota pH, pro popílek CW-6 asi 10,5)

Postup zkoušky: K 5 g popílku se přidá 40 ml deionizované vody, směs se míchá pomocí magnetického míchadla po dobu 10 min. a potom se upraví pH na požadovanou hodnotu přidáním 5 mol.l⁻¹ HNO₃ nebo 1 mol.l⁻¹ NaOH. Objem směsi se doplní vodou na 49 ml a pokračuje se v míchání po dobu 21 hod., přičemž se udržuje požadovaná hodnota pH. Po 21 hod. se ukončí regulace pH a pokračuje se v míchání další 3 hod. Potom se filtrací oddělí pevná fáze a filtrát se analyzuje. Během testu se zaznamenává množství přidané kyseliny, případně hydroxidu.

Výluhy popílků byly prováděny v polypropylénových kádinkách uzavřených folií. pH bylo měřeno kombinovanou skleněnou elektrodou OP-0808P (Radelkis, Budapest, Maďarsko), jako pH-stat byl použit laboratorní reaktor LF 3 (Vývojové dílny ČSAV, Praha). pH bylo udržováno s přesností ±0,2 jednotky. K filtraci byly použity membránové filtry 0,45 μm (Millipore, Bedford, USA). Vyluhovací testy byly prováděny při laboratorní teplotě 22±2 °C.

Opakovatelnost a reprodukovatelnost vyluhovacího testu byla ověřena pomocí mezilaboratorní studie v rámci projektu ANALEACH¹⁴ za účasti šesti laboratoří z různých zemí. Výsledky dosažené při měření vyluhovatelnosti síry z popílku CW-6 jsou uvedeny v tabulce II. Výsledky mezilaboratorní studie byly vyhodnoceny podle normy ČSN ISO 5725-2, i když počet zúčastněných laboratoří byl poněkud nižší než doporučuje uvedená norma¹⁵. Je vidět, že vyluhovací test se vyznačuje velmi dobrou opakovatelností i reprodukovatelností i přesto, že v různých laboratořích byly pro stanovení síry použity různé metody (gravimetrie, iontová chromatografie, ICP-OES).

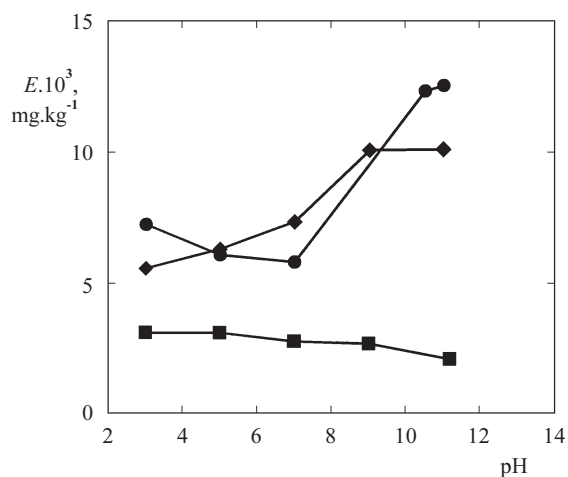
Analýzy výluhů

Metodou iontové chromatografie¹⁶ a klasickými fotometrickými postupy bylo prokázáno, že síra je ve výluzích přítomna ve formě síranů. Jiné anorganické sloučeniny síry, např. sulfidy či siřičitany, nebyly zjištěny. Metodou plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí byly ve výluzích identifikovány některé organické sloučeniny obsahující síru a molekulární síra¹⁴, ovšem jejich koncentrace byly mnohonásobně nižší, než koncentrace anorganických sloučenin síry. V této práci bylo celkové množství síry ve výluzích stanovováno metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) spektrome-

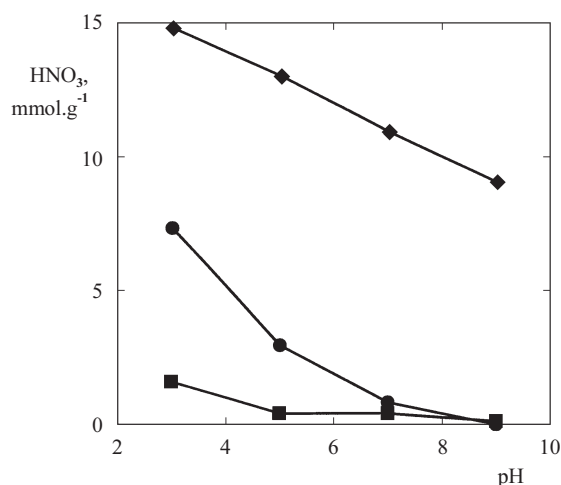
trelem Optima 3000 (Perkin-Elmer, Norwalk, USA) při vlnové délce 180,669 nm.

Výsledky a diskuse

Vyluhovatelnost síry z popílků CW-6, CW-10 a CW-11 byla měřena při několika hodnotách pH v rozmezí asi 3–11. Výsledky přepočtené na navážku vzorku jsou uvedeny na obr. 1. Je vidět, že vyluhovatelnost síry ze vzorku CW-10 je nižší, než z ostatních popílků, a prakticky nezávislá na pH. Je to dáno na jedné straně nízkým celkovým obsahem síry v popílku (viz tabulku I) a na druhé straně odolnou maticí tvořenou z velké části krystalickým oxidem křemičitým. Vyluhovatelnost síry z popílku CW-11 se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH. Síra v tomto popílku je přítomna převážně ve formě síranu vápenatého. V případě popílku CW-6 vyluhovatelnost síry v kyselém prostředí mírně klesá s rostoucím pH, v alkalické oblasti naopak vyluhovatelnost stoupá. Tento tvar závislosti lze považovat za charakteristický pro vyluhovatelnost některých kovů (Zn, Cr) z určitých typů materiálů (sedimenty, kontaminované zeminy, popel)¹². Vysvětlit průběh této závislosti není snadné vzhledem ke složitosti dějů probíhajících během loužení. Lze předpokládat, že hodnota pH jednak ovliv-



Obr. 1. Závislost vyluhovaného množství síry na pH loužení při pH-statickém testu, ● CW-6, ◆ CW-11, ■ CW-10



Obr. 2. Množství kyseliny dusičné potřebné na udržení příslušné hodnoty pH při pH-statickém testu, ● CW-6, ◆ CW-11, ■ CW-10

ňuje rozklad matrice zkoumaného materiálu, a dále ovlivňuje složitý soubor následných (vedlejších) reakcí probíhajících ve vyluhu (např. tvorbu komplexů, nebo oxidačně-redukční rovnováhy).

Z množství kyseliny dusičné spotřebované na udržení požadované hodnoty pH během testu lze vypočítat kyselinovou neutralizační kapacitu (KNK) zkoumaného materiálu. Tato veličina významným způsobem ovlivňuje vyluhovatelnost těžkých kovů a dalších kontaminantů z odpadů, jak je diskutováno v práci¹⁷, kde lze také najít standardizovaný postup měření KNK pevných odpadů. Hodnoty KNK zkoumaných popílků měřené pro různé hodnoty pH pomocí pH-statického testu jsou uvedeny na obr. 2.

Závěr

Z analýz a vyluhovacích testů plyne, že některé typy popílků obsahují značné množství síry, která je v závislosti na podmínkách loužení více či méně snadno uvolňována ve formě síranových iontů v takových množstvích, že může dojít k překročení limitních hodnot stanovených Metodickým pokynem MŽP ČR⁴. Například pro popílek CW-6 byly koncentrace síranů ve vyluzích v rozmezí asi 1700–3700 mg.l⁻¹, a tedy ve všech případech (i při loužení vodou) překračovaly limitní hodnotu třídy vyluhovatelnosti I/II, která je 250 mg.l⁻¹. Schopnost popílků uvolňovat sloučeniny síry je však třeba vzít v úvahu především v případech, kdy popílký slouží jako suroviny pro další průmyslové využití.

Tato práce vznikla v rámci projektu ANALEACH – Development and harmonisation of analytical procedures to quantitative leaching of inorganic and organic contaminants from fly ash (projekt INCO-Copernicus ERB-IC15-CT96-0811), účast v projektu je podporována též z grantu MŠMT (OK 296). Mezilaboratorní studie pro určení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti testu se zúčastnila následující pracoviště: Insti-

tute for Environmental Studies, Amsterdam, Entre per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, Řím, Environmental Institute, Koš (Slovensko), University of Vesprém, University for Horticulture and Food Industry, Budapest.

LITERATURA

- Bolt N., Snel A.: Kema Sci. Techn. Rep. 4, 125 (1986).
- Chinchón J. S., López-Soler A., Travería A., Vaquer R.: Mater. Struct. 24, 13 (1991).
- Wang S., Viraraghavan T.: Waste Manage. 17, 443 (1997).
- Metodický pokyn pro stanovení vyluhovatelnosti odpadů. Příloha zpravodaje MŽP ČR, č. 9, str. I (1998).
- Janoš P., Hodslavská J., Ditz J.: Chem. Listy 93, 639 (1999).
- Janoš P., Hamalová M.: Chem. Listy, 93, 806 (1999).
- Kolčava D., Toman J.: Příprava vzorků pro chemickou analýzu III, Radějov u Strážnice, květen 1998. Sborník, str. 44.
- Sommerfeld F., Schwedt G.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 24, 255 (1996).
- Sommerfeld F., Schwedt G.: Z. Umweltchem. Ökotox. 8, 303 (1996).
- Blum U., Schwedt G.: Z. Umweltchem. Ökotox. 10, 295 (1998).
- Hirner A. V., Pestke F. M., Busche U.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 26, 226 (1998).
- Network on Harmonization of Leaching/Extraction Tests. Newsletter, No. 5, March 1999.
- Kramer G. N., Muntau H., Maier E., Pauwels J.: Fresenius' J. Anal. Chem. 360, 299 (1998).
- Ariese F. (ed.): ANALEACH: Development and harmonisation of analytical procedures to quantitative leaching of inorganic and organic contaminants from fly ash. 2nd progress report. Institute for Environmental Studies, Vrije Universiteit, Amsterdam, Report No. W-99/24, June 1999.
- ČSN ISO 5725-2: Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření – Část 2: Základní metody pro stanovení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti normalizované metody měření (leden 1997).
- Janoš P., Poslední M.: Scr. Fac. Sci. Natur. Univ. Masaryk. Brun, Chemistry 27–28, 101 (1998).
- Poon C. S., Lio K. W.: Waste Manage. 17, 15 (1997).

P. Janoš and M. Wildnerová (Research Institute for Inorganic Chemistry, Ústí nad Labem): **Study of Extractability of Inorganic Sulfur Compounds Using a pH-stat Leaching Test**

A pH-stat test was used to assess extractability of inorganic sulfur compounds from fly ashes. The tests were performed in the pH range 3–11. Constant pH values were maintained by addition of dilute nitric acid or sodium hydroxide solutions. The only inorganic sulfur-containing species identified in the extracts was sulfate. The method showed excellent precision: relative standard deviations of repeatability and reproducibility were in the ranges 4.67–8.68 % and 4.67–10.99 %, respectively.