

VÝSKYT CHRÓMU V ODPADE A JEHO STABILIZÁCIA V PROCESE SOLIDIFIKÁCIE VÁPENATO-KREMIČITEJ TROSKY

Fröhlich L.¹, Fröhlichová M.²

¹ *Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, frohlich@tuke.sk Slovensko*

² *Katedra železiarstva a zlievarenstva, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Slovensko*

CHROME OCCURRENCE IN WASTES AND ITS STABILIZATION IN THE PROCESS OF LIME SLAG SOLIDIFICATION

Fröhlich L.¹, Fröhlichová M.²

¹ *Department of Ceramic, Metallurgical Faculty, Technical University of Košice, frohlich@tuke.sk, Slovakia*

² *Department of Ferrous Metallurgy and Foundry, Metallurgical Faculty, Technical University of Košice, Slovakia*

Abstract

Original results of lime slag material research and the influence of additive (ferrous sulphate (FeSO₄)) on the firmness of solidifying corpuscles and at the same time on chrome leachability of hardened corpuscles are published in the article.

The results of granulometric analysis of new lime slag decay originating in the production technology of refining ferrochromes are published in the first part of the paper. The gained results show that up to 98,54 wt.% of slag is found in the particles from the interval of 0 to 0,2 mm. The substantial part of the slag mass is concentrated into a fine fraction of under 0,04 mm. Detailed laser method of particle size measuring showed that 90 wt.% of slag has the particle size of under 46,9 μm. It was found out that the slag contained also superfine particles in the interval of 0 to 2 μm. These superfine particles are necessary for the successful material solidification.

Ferochrome metal particles present in the slag have their share in the increase of total chrome content in the slag. By magnetic separation it was found out that they were concentrated into bigger, coarse grained particles of over 0,2 mm. They are not present in the fine fraction of under 0,04 mm. Their presence in the slag accounts for 10 wt.% of total chrome presence. The chrome bound in the oxide form is present in the slag in two structural systems. They are structures of independent green particles of picrochromite - chrome spinel (MgCr₂O₄) and of particles of complex structures of system Ca-Si-Al-Mg-Cr-O with hexivalent (Cr⁶⁺) chrome. The chrome bond in the picrochromite is steady bond that does not decay by slag leaching in the water environment. The trivalent (Cr³⁺) chrome is not leachable. The picrochromite is harmless form of chrome in the slag. By the slag leaching, the Cr⁶⁺ is released from complex structures and passes into the solution. With the solidification, the Cr⁶⁺ has to be stabilized, that is converted to an insoluble form.

The second part of the article presents the gained knowledge on the influence of stability additive FeSO₄ on the solidification process, mostly on the firmness of the formed corpuscles and on the chrome leachability in water after the hardening of solidification

corpuscles. From the gained results it follows that already by adding small amount of additive up to 2,5 wt.% , 70% of leachable chrome (Cr^{6+}) will be stabilized. At the same time the stabilized form's firmness decreases by 43% of original firmness. Despite the fact, the achieved firmnesses are relatively acceptable; they reach values close to 16 MPa. By adding additive into the solidification mixture, the decrease of the bulk mass occurs as a result of micro-granules creation when blending the mixture. Hardening of such mixtures is accompanied by the porosity increase. When exceeding the optimum amount of additive, which is above 3 wt.% for $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, the solidification process is blocked and the firmness of the corpuscles is almost zero.

Key words: wastes, alkaline activation, solidification, stabilization, chromium leaching

Abstrakt

V článku sú uvedené pôvodné výsledky materiálového výskumu vápenato-kremičitej trosky a vplyv aditíva, síranu železnatého (FeSO_4), na pevnosť solidifikovaných teliesok a súčasne na lúhovateľnosť chrómu vytvrđených teliesok.

V prvej časti práce sú uvedené výsledky granulometrickej analýzy čerstvo rozpadnutej vápenato-kremičitej trosky pochádzajúcej z technológie výroby rafinačných ferochrómov. Zo získaných výsledkov vyplýva, že až 98,54 hmot.% trosky sa nachádza v časticiach z intervalu 0 až 0,2 mm. Podstatná časť hmoty trosky je sústredená do jemnej frakcie pod 0,04 mm. Podrobná, laserová metóda merania veľkostí častíc ukázala, že 90 hmot.% trosky má častice veľkosti pod 46,9 μm . Bolo zistené, že troska obsahuje aj superjemné častice z intervalu 0 až 2 μm , ktoré sú potrebné pre úspešnú solidifikáciu materiálu.

V troske sa vyskytujú kovové častice ferochrómu, ktoré sa podieľajú na zvyšovaní celkového obsahu chrómu v troske. Magnetickou separáciou sa zistilo, že sú sústredené do väčších, hrubozrnejších častíc, nad 0,2 mm. V jemnej frakcii pod 0,04 mm sa nenachádzajú. Ich výskyt v troske sa podieľa na celkovom obsahu chrómu 10 hmot.%-mi. Chróm viazaný v oxidovej forme sa v troske nachádza v dvoch štruktúrnych podobách. Sú to štruktúry samostatných zelených častíc picrochromitu - chrómového spinelu (MgCr_2O_4) a častíc komplexných štruktúr sústavy Ca-Si-Al-Mg-Cr-O so šesťmocným (Cr^{6+}) chrómom. Väzba chrómu v picrochromite je stálou väzbou, ktorá sa pri lúhovaní trosky vo vodnom prostredí nerozpadá, trojmocný (Cr^{3+}) chróm sa nelúhuje. Picrochromit je neškodnou formou chrómu v troske. Pri lúhovaní trosky sa z komplexných štruktúr uvoľňuje Cr^{6+} , ktorý prechádza do roztoku. Pri solidifikácii sa musí stabilizovať, t.j. previesť na nerozpustnú formu.

V druhej časti práce sú uvedené poznatky a vplyvy stabilizačného aditíva FeSO_4 na solidifikačný proces. Najmä na pevnosť vytvorených teliesok a lúhovateľnosť chrómu vo vode po vytvorení solidifikačných teliesok. Zo získaných výsledkov vyplýva, že už malým prídavkom aditíva do 2,5 hmot.% sa stabilizuje až 70 % lúhovateľného (Cr^{6+}) chrómu. Súčasne ale poklesne pevnosť stabilizátu o 43 % pôvodnej pevnosti. Aj napriek tomu dosahované pevnosti sú na relatívne prijateľnej výške, dosahujú hodnoty blízke 16 MPa. Prídávaním aditíva do solidifikačnej zmesi dochádza k zmenšovaniu objemovej hmotnosti, v dôsledku vytvárania mikrogranúl pri miešaní zmesi. Vytvrďovanie takýchto hmôt je doprevádzané zvyšovaním pórovitosti. Pri prekročení optimálneho množstva aditíva, ktoré je pre $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nad 3 hmot.%, dochádza k zablokovaniu procesu solidifikácie, pevnosť teliesok je takmer nulová.

Úvod

Častou metódou úprav anorganických, jemnozrnných odpadov pred ich uložením na skládky je metóda solidifikácie, ktorá okrem zhutnenia odpadu zabezpečuje aj stabilizáciu prítomných znečisťujúcich, spravidla nebezpečných prvkov. Tento kombinovaný proces sa obvyčajne realizuje prostredníctvom cementového spojiva a špecifických aditív reagujúcich s prímiesovými prvkami vytvárajúc stabilné zlúčeniny. Proces je často ekonomicky nákladný, pretože sa v jeho technológii používa drahý cement v relatívne vysokých množstvách. Nezriedka je nutné pridávať až 30 a viac hmot.% cementu, aby sa dosiahli uspokojivé vlastnosti solidifikátu. Existuje však možnosť ako výrazne, resp. úplne vylúčiť cementové spojivo z procesu. Taká možnosť sa naskytá použitím jemného odpadového materiálu na báze vápenatých kremičitanov. Vápenaté kremičitany sú aktivovateľné sodnými zlúčeninami, ktoré spôsobujú jeho spontánne tuhnutie a vytvrdzovanie /1/. Po namiešaní takejto zmesi sa v kontrolovanom časovom intervale, ktorý je rádovo niekoľko minút, dosiahne jej utuhnutie na manipulačnú pevnosť. Pevnosť sa pritom neustále zvyšuje, až do úplného „vyzretia“ vytvárajúceho sa monobloku, kedy dosahuje hodnoty častokrát vyššie, ako u klasických betónov /2/. Prvá časť procesu takejto solidifikácie je spravidla bezproblémová, vytvorí sa kvalitný monoblok /3/.

Problémovou však býva mnohokrát druhá fáza procesu, zabezpečujúca stabilizáciu prítomných nebezpečných prvkov. Stabilizácia sa obvyčajne realizuje prostredníctvom aditív, ktoré majú za úlohu viazať prítomné nebezpečné prvky do nerozpustných zlúčenín. Ich prídavok do zmesi neraz pôsobí protichodne. Na jednej strane aditíva zabezpečujú stabilizáciu nebezpečných prvkov, na druhej strane môžu vážne zasiahnuť do väzobných schopností použitého spojivového systému a zhoršovať najmä pevnostné charakteristiky solidifikátu. Aditíva častokrát vnašajú, už aj tak do komplikovaného systému solidifikovanej sústavy, ďalšiu zložku, preto je vždy žiaduce najprv experimentálne overiť vhodnosť použitia vybraného druhu aditíva pre danú solidifikovanú zmes a potom ho aplikovať v praxi.

Do uvedenej skupiny solidifikovateľných jemných odpadov možno zaradiť aj jemnú vápenato-kremičitú trosku z výroby nízkouhľikátého ferochrómu, ktorá po aktivácii vykazuje vynikajúcu väzobnú schopnosť. Širšiemu využitiu tejto pozitívnej vlastnosti trosky bráni jej kontaminácia značným množstvom škodlivého chrómu, ktorý sa v nej nachádza v dvoch formách /2/. V kovovej a v oxidickej forme. Kovová časť chrómu v troske je sústredená do jemných častíc kovového podielu zliatiny ferochrómu. Jej prítomnosť je prirodzeným dôsledkom výskytu zliatinových inklúzií v chladnúcej troske, ktoré sa po jej spontánnom rozpade uvoľnia do samostatných kovových častíc. Tvoria tak mechanickú zmes jemných zrn spolu s oxidickými zrnami ostatných troskových fáz. Druhou formou výskytu chrómu v troske je forma oxidická, ktorá vytvára dve samostatné mineralogické fázy. Jednou z nich je picrochromit - chrómový spinel ($MgO \cdot Cr_2O_3$) s trojmocným chrómom a druhou je komplexná fáza tuhého roztoku sústavy Ca-Si-Al-Mg-Cr-O /4/. V komplexnej fáze sa chróm nachádza v oxidačnom stupni Cr^{6+} . Prítomné oxidické formy chrómu (Cr^{3+} a Cr^{6+}) majú diametrálne odlišné vlastnosti, predovšetkým ich stabilita v meniacom sa prostredí rôznych hodnôt pH je rozdielna, čo má zásadný význam z hľadiska stabilizácie chrómu v solidifikáte.

Ako už bolo uvedené, troska po alkalickéj aktivácii veľmi dobre vytvára rýchlo a s dostatočnou pevnosťou monoblok, rovnakých, ba aj vyšších pevností, ako sa dosahujú pri vytváraní monobloku použitím iba klasického hydratovateľného cementu. Táto vlastnosť trosky by sa dala aj komerčne využiť, ako náhrada cementu do solidifikačných zmesí, ak by neobsahovala spomínaný chróm, resp. ak by sa jeho obsah podarilo znížiť na prijateľnú mieru. Dosiahnutie tohto cieľa je ovplyvnené možnosťou realizácie dvoch procesov:

1. odstránenie kovového podielu z jemnej zmesi troskových zŕn
2. bezpečnej stabilizácie prítomného oxidického chrómu v solidifikáte

Nakoniec, zníženie obsahu a bezpečná stabilizácia chrómu je nevyhnutná aj v prípade vyvážania trosky, ako nepotrebného odpadu na úložisko, aby sa eliminovali jeho nepriaznivé dopady na životné prostredie, hlavne na možné znehodnotenie spodných vôd šesťmocným chrómom. Eliminácia nepriaznivého vplyvu chrómu na použiteľnosť trosky sa dá realizovať len na základe poznania jeho chovania sa za rôznych podmienok vytvorených v spracovávanej heterogénnej zmesi trosky. Preto bolo urobené štúdium možností zníženia celkového obsahu chrómu v troske a štúdium stabilizácie jeho oxidických foriem, ktorých výsledky sú prezentované v tejto pôvodnej práci.

1. Experimentálne štúdium

1.1 Použité materiály a metodiky

Pre experimentálne štúdium sa použila vzorka čerstvo rozpadnutej vápenato-kremičitej trosky z výroby ferochrómu, ktorá obsahovala 4,74 hmot.% celkového chrómu, tab1. Po realizácii klasického sitového rozboru a jeho vyhodnotení (ako bude ukázané v ďalšom) sa zistilo, že až 98,5 hmot. % trosky má rozmer zŕn z intervalu 0 – 0,2 mm a minimálny obsah kovových častíc, preto sa v ďalšom experimentálnom štúdiu stabilizácie chrómu pracovalo, už len s touto jemnou frakciou.

Table 1 Chemical analysis of the slag, (wt.%)

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Cr _{total}	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	K ₂ O
53,84	23,26	7,94	5,24	4,74	0,31	0,21	0,51	0,097	0,033

Solidifikačná zmes pozostávala z trosky, modifikovaného vodného skla a meniaceho sa množstva jemne pomletého aditíva, hydratovaného síranu železnateho (FeSO₄*4H₂O). Jeho množstvo sa menilo od 0,5 po 5 hmot.% z hmotnosti vysušenej trosky. Z pripravených zmesí sa vyrobili valcové skúšobné telieska rozmerov Φ 20 x 20 mm, ktoré po 28 dňovom odložení (norma pre hodnotenie betónov) sa podrobili meraniam ich pevnosti v tlaku a lúhovateľnosti chrómu. Spolu s týmito telieskami sa vyrobili aj telieska s nulovým prídavkom aditíva, ktoré slúžili ako porovnávací štandard pre vyššie uvedené merania. Pre každú sériu, danú množstvom pridaného aditíva, sa vyrobilo 5 teliesok, pričom ich ošetrovanie do stanoveného času vytvrdzovania bolo naprosto rovnaké. Všetky telieska sa umiestnili do uzavretého priestoru, pri teplote 25°C. Dosiahlo sa tak udržanie konštantnej vlhkosti prostredia vytvrdzovaných teliesok. Po stanovenej dobe vytvrdzovania sa tri z nich, v každej sérii, použili pre meranie pevností a dve pre skúšky lúhovateľnosti chrómu.

1.2 Sitový rozbor a magnetická separácia

Skôr ako sa prišlo k samotnému experimentálnemu štúdiu stabilizácie chrómu v solidifikáte, realizoval sa sitový rozbor vstupného materiálu trosky. Analýza prebiehala na reprezentatívnej vzorke po predchádzajúcej kvartácii 5 kg trosky. Urobil sa klasický sitový rozbor rozdelený do piatich frakčných tried. Z rozboru sa ukázalo, že čerstvo rozpadnutá troska je veľmi jemným materiálom s minimálnym výskytom hrubých frakcií. Výsledky rozboru sú uvedené v grafickej podobe na obr.1.

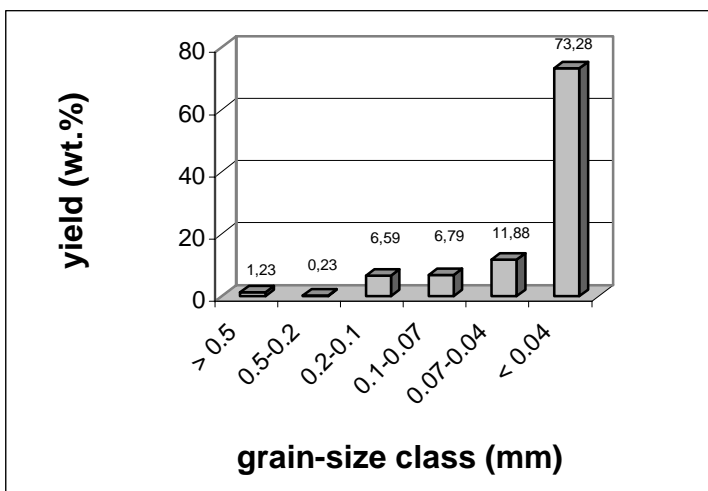


Fig.1 Results of lime slag mesh analysis

Z uvedených výsledkov jasne vyplýva, že čerstvo rozpadnutá troska je materiál s výraznou prevahou častíc pod $40\ \mu\text{m}$. Častice s väčšími rozmermi nad $0,2\ \text{mm}$ takmer absentujú, ich zastúpenie v zmesi je len cca $1,5\ \%$. Stredná zrnitostná trieda z intervalu $0,2$ až $0,04\ \text{mm}$ tvorí iba cca štvrtinu, t.j. presne $25,26\ \%$ podielu zo zmesi.

Pre štúdium mechanizmu alkalického aktivácie vápenato-kremičitého materiálu trosky je dôležité presnejšie poznať rozdelenie veľkosti častíc v najjemnejších podieloch. Od ich prítomnosti sa odvíjajú hlavne kinetické parametre procesu, najmä rýchlosť vytvárania gélovej zložky solidifikátu, väzobnej fázy a jeho tuhnutie. Preto bola realizovaná veľmi podrobná granulometrická analýza odseparovaného podielu $0 - 0,2\ \text{mm}$ z pôvodnej zmesi trosky.

Analýza sa robila prostredníctvom laserového prístroja FRITSCH s nastavenou citlivosťou rozdelenou do 62 meracích kanálov v rozsahu veľkostí častíc $0,1$ až $200\ \mu\text{m}$. Výsledky analýzy sú uvedené v grafickej podobe na obr.2 a ich štatistické spracovanie v tab.2.

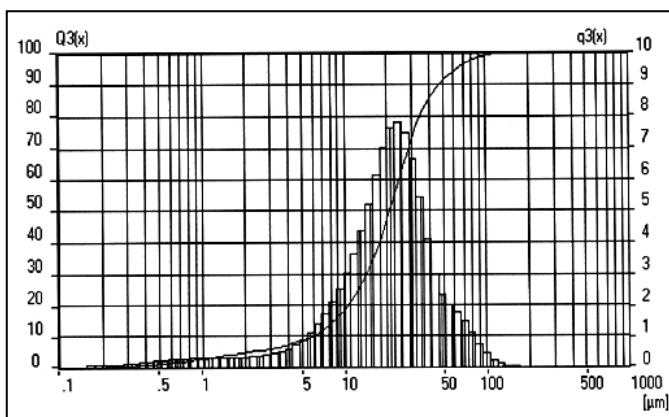
Fig.2 Addition curve and distribution of grain fractions from $0 - 0,2\ \text{mm}$

Table 2 Results of lime slag magnetic separation

particles distribution (wt.%)	slag particles size (μm)
5	< 2,11
10	< 5,86
30	< 14,34
50	< 20,86
70	< 28,41
90	< 46,89
100	< 192,00

Namerané výsledky poukazujú na takmer pravidelné, gausovské rozdelenie veľkostí častíc prítomných v granulometrickom spektre troskovej zmesi. V oblasti najjemnejších častíc, od 0,1 po 1 μm , sa ich nachádza až 2,9 %, čo pre solidifikačný proces zaručuje dobrý priebeh vytvárania C-S-H gélu, ako základnej tmelovej a vytvrdzujúcej zložky solidifikátu.

Vzhľadom na získané poznatky o formách výskytu chrómu v troske a snahu o minimalizovanie jeho obsahu, bolo nutné zaoberať sa distribúciou kovového chrómu v heterogénnej zmesi trosky. Preto sa v ďalšom urobila magnetická separácia kovových častíc vo vzorkách získaných pri sitovom rozboře. Použila sa metóda mokrej separácie vo vodnom prostredí, permanentným magnetom, za neustáleho miešania pripravenej suspenzie. Výsledky magnetickej separácie sú uvedené opäť v grafickej podobe na obr.3.

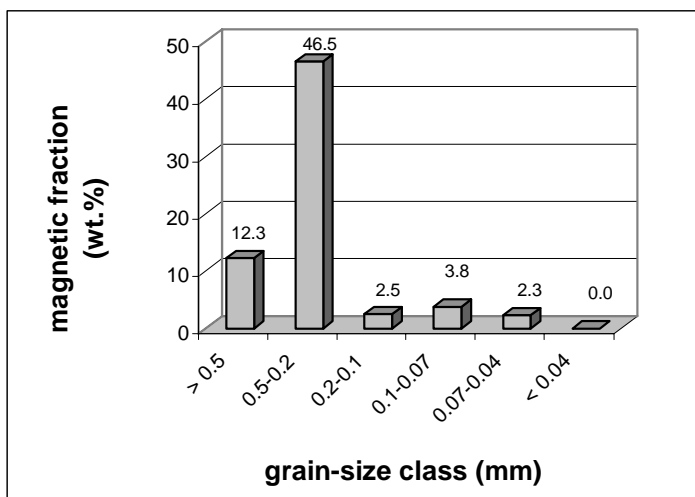


Fig.3 Results of lime slag magnetic separation.

Z magnetickej separácie jednotlivých frakcií trosky vyplýva, že kovový podiel chrómu sa sústreďuje do väčších zrnitostných tried. Len jeho malá časť, 8,6 %, sa nachádza v jemných podieloch trosky. Vzhľadom na doteraz získané poznatky:

- celkový obsah chrómu v troske, tab.1,

- výskyt jednotlivých frakcií v zmesi, obr.1 až 3
- chemickú analýzu jednotlivých frakcií, tab.3

možno konštatovať, že chróm viazaný v kovovej forme predstavuje len malú časť, cca 10 hmot.%, z celkového obsahu chrómu nachádzajúceho sa v troskovej zmesi.

Table 3 Chemical analysis of fractional classes, (wt.%)

analysis	> 0,5	0,5 - 0,2	0,2 - 0,1	0,1 - 0,07	0,07 - 0,04	< 0,04
Cr _{total}	32,9	33,7	2,11	2,26	3,62	4,82

Z výsledkov týchto prác je zrejme, že nemožno očakávať podstatné obmedzenie prítomnosti chrómu v troske len tým, že sa odstráni kovový podiel zo zmesi. Z analýzy teda priamo vyplýva, že väčšia časť chrómu v troske je viazaná, do už spomínaných, oxidických foriem. Z nich trojmocná forma je považovaná za stabilizovanú formu, ktorá sa vo vode ani v zásaditom prostredí mokrej trosky nelúhuje /5/. Nebezpečná je však šesťmocná forma chrómu, ktorá sa musí v solidifikáte stabilizovať.

Stabilizáciu šesťmocnej formy možno realizovať na rôznych princípoch. V zásade sa dá uvažovať o viazaní týchto chrómových iónov do nerozpustných, resp. málo rozpustných zlúčenín dvoma cestami. Cestou zachovania jeho valencie a vyviazania Cr⁶⁺ iónov, buď zložkami, ktoré sú súčasťou pôvodnej troskovej zmesi, alebo prídavkami t.j. aditívami do solidifikovanej zmesi. Druhou možnou cestou, prostredníctvom aditív dosiahnuť zmenu chemického stavu, redukcii Cr⁶⁺ iónov na Cr³⁺ ióny, a zredukované chrómové ióny naviazať na prítomného akceptora a vytvoriť s ním nerozpustnú chrómovú zlúčeninu, resp. vytvoriť také podmienky, aby vznikol nerozpustný oxid Cr₂O₃.

Jedným z takýchto aditív by mohol byť siran železnatý (FeSO₄), ktorého Fe²⁺ ióny sú schopné redukovať ióny Cr⁶⁺ na ióny Cr³⁺ a pritom sa samé oxidovať na ióny Fe³⁺. Využije sa tak mechanizmus oxidoredukčného pôsobenia prítomných iónov v solidifikovanej sústave. Aký konkrétny účinok majú uvedené oxidoredukčné procesy a ich reakčné produkty v heterogénnej sústave solidifikovanej zmesi na účinnosť lúhovania chrómu zo zatvrdnutej zmesi a na pevnosť vytvoreného monobloku bolo náplňou druhej časti tejto práce.

1.3 Vplyv aditíva na pevnosť solidifikátu a stabilizáciu chrómu

Mechanizmus pôsobenia aditíva, pridávaného vo forme jemného práškového hydrátu FeSO₄*4H₂O, na pevnosť solidifikátu a lúhovateľnosť chrómu sa študoval na telieskach vyrobených tak, ako to bolo uvedené v kap.1.1. Do príslušných zmesí sa postupne pridávalo aditívum v množstvách 0; 0,5; 1; 2,5 a 5 hmot.% z hmotnosti vysušenej trosky vstupujúcej do solidifikačnej zmesi. Vytvorilo sa tak 5 sérií teliesok. Ako sa pri experimentálnych prácach ukázalo, pri príprave teliesok zo zmesi obsahujúcej 5 hmot.% aditíva, nebolo možné namiešať zmes tak, aby sa v konečnom dôsledku dosiahli kompaktné skúšobné telieska. Zmes sa zbaľovala do samostatných mikrogranúl, obr.4 a telieska z nej vyrobené mali len minimálnu pevnosť, preto sa v ďalšom postupe prác uvedená séria nehodnotila.

1.3.1 Výsledky a diskusia

Všetky získané údaje reprezentujú priemerné hodnoty z meraní troch teliesok v príslušnej sérii. Pevnosti v tlaku štandardných skúšobných teliesok, bez prídavku aditíva, po

28 dňovom vytvrdzovaní dosiahli priemernú hodnotu 27,51 MPa. Súčasne sa určila aj objemová hmotnosť (OH), ktorej priemerná hodnota bola $1,973 \text{ g.cm}^{-3}$. Obidva experimentálne stanovené údaje boli najvyššími hodnotami spomedzi všetkých klasifikovaných teliesok, obr.5 a 6. Na obr.5 je uvedená závislosť pevnosti v tlaku skúšobných teliesok od množstva aditíva v solidifikačnej zmesi a na obr.6 závislosť zmeny OH na množstve prítomného aditíva v zmesi.

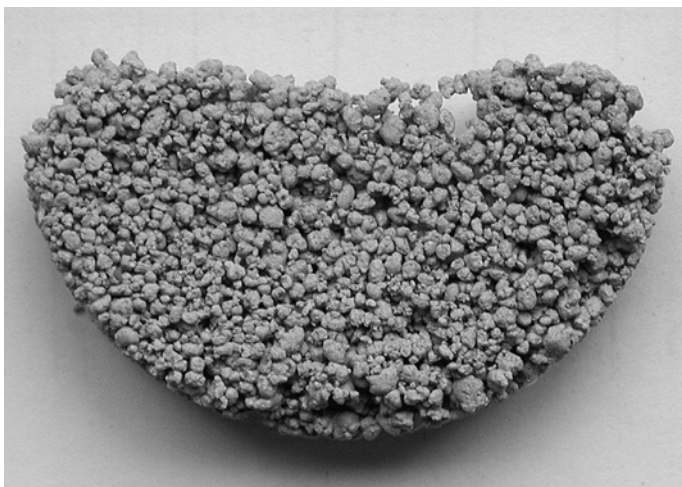


Fig.4 Micro granules of the specimen, 5 wt.% of additives

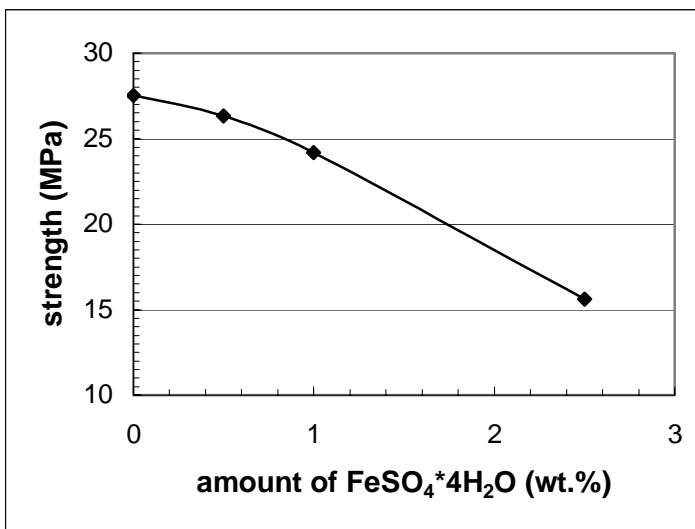


Fig.5 Strength dependence from additives volume

Z výsledkov meraní je zrejmé, že prídavok aditíva síranu železnatého do zmesi spôsobil pokles, ako pevnosti v tlaku, tak aj pokles objemovej hmotnosti. Čím je tento prídavok

vyšší, tým je pokles výraznejší. Príčina poklesu pevnosti súvisí s rozpúšťaním a disociáciou aditíva v zámesovom roztoku a s priebehom precipitačných reakcií ovplyvňujúcich tvorbu väzobnej fázy.

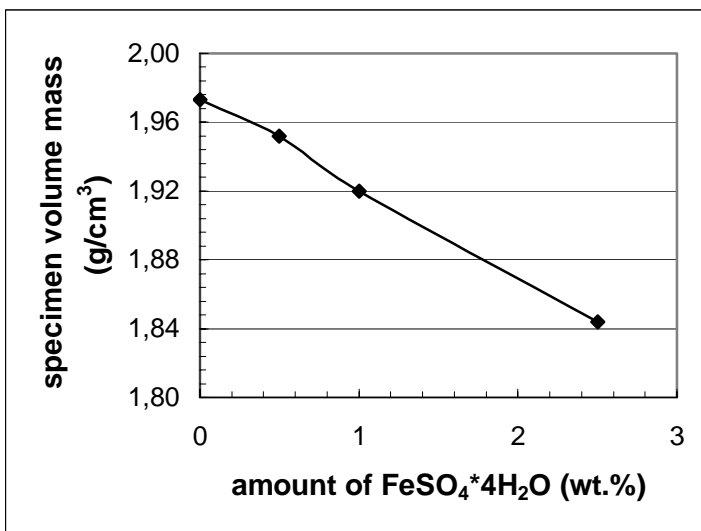


Fig.6 Specimen volume mass dependence from additives volume

V zámesovom roztoku je aditívum disociované na zložky Fe^{2+} a SO_4^{2-} , kde sú súčasne prítomné aj ióny Ca^{2+} z rozpúšťania vápenato-kremičitej trosky. Dochádza k zreagovaniu iónov Ca^{2+} so síranovými iónmi a následnej precipitácii nerozpustného síranu vápenatého (CaSO_4). Takýmto mechanizmom sa znižuje obsah iónov Ca^{2+} v medzizrnnom zámesovom roztoku. Ak sa zníži koncentrácia vápenatých iónov v roztoku pod koncentračnú hladinu potrebnú pre vytvorenie dostatočného množstva gélu, môže dôjsť až k zablokovaniu procesu solidifikácie, nevytvorí sa väzobná gélová fáza s očakávanými vlastnosťami. Už relatívne malý prídavok aditíva, 2,5 hmot.%, spôsobí pokles pevnosti takmer na polovicu pôvodnej pevnosti solidifikátu, ako je to zrejmé z výsledkov uvedených na obr.5. Ďalšie zvýšenie prídavku na 5 hmot.% zablokuje proces solidifikácie úplne, tvorbou mikrogranúl veľkých rozmerov, obr.4, zo zmesi nie je možné vytvoriť pevný, kompaktný celok.

Znižovanie objemovej hmotnosti, vyplývajúce z obr.6, predikuje, že v solidifikáte dochádza so zvyšovaním množstva aditíva k permanentnej zmene pórovitosti. Telieska sú stále poréznejšie a menej pevné.

Vytváraním postupne väčších a väčších mikrozbalokov, pri zvyšovaní množstva aditíva v zmesi, dochádza k zväčšovaniu voľných priestorov medzi mikrozbalokami. Veľkosť pórov v solidifikáte narastá, vytvára sa poréznejšia štruktúra. Podstatná časť gélovej fázy prítomnej v teliesku je takto viazaná na tvorbu mikrogranúl, čo spôsobuje jej deficit v ostatnom priestore telieska. Mikrogranule sa spájajú do kompaktného celku len styčnými plochami, ktoré sa stále zmenšujú. Výsledný efekt uvedeného mechanizmu je, že pevnosť telieska ako celku postupne klesá. Už pri prídavku 5 hmot.% sa vytvárajú autonómne makrozbaloky s minimálnymi styčnými plochami.

Zvyšovanie pórovitosti konečného produktu solidifikácie je z hľadiska prístupu lúhovacieho média, dažďovej vody na otvorených skládkach, obyčajne nevhodné. Všeobecne platí, že čím je väčšia pórovitosť telesa, tým sa dosiahne väčšie a rýchlejšie vylúhovanie rozpúšťajúcich sa prvkov za inak nezmenených podmienok. Sledovaním lúhovateľnosti chrómu z teliesok sa zistil zdanlivý paradox, pravý opak. Z poréznejšieho telieska, s nižšou OH, sa vylúhovalo menej chrómu, ako z kompaktného, štandardného telieska, obr.7.

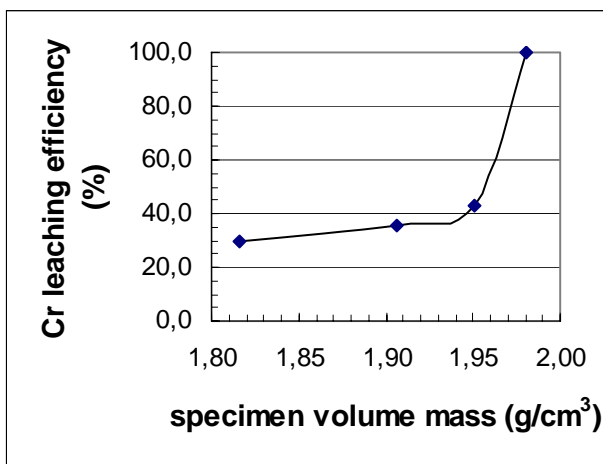


Fig.7 Dependence of chromium leaching efficiency on the specimen volume mass

Príčinu takéhoto chovania sa chrómu je treba hľadať v synergickom pôsobení dvoch faktorov. Jedným z nich je zmena efektívneho povrchu, prístupného lúhovaciemu médiu a druhým je schopnosť aditíva pozmeniť väzbu chrómu v solidifikáte smerom k vytvoreniu jeho stabilných foriem.

Povrch, prístupný lúhovaciemu médiu, sa so zvyšovaním množstva aditíva v zmesi mení v dôsledku rozmerových zmien mikrozbalok. Rozmer mikrozbalok sa zväčšuje, čím sa ich celkový efektívny povrch v solidifikáte znižuje. Dochádza k zhoršovaniu podmienok lúhovania aj napriek zväčšenej pórovitosti teliesok. Prídavok aditíva takto nepriamo pôsobí na spomalenie lúhovateľnosti chrómu. Súčasne však dochádza aj k chemickému pôsobeniu aditíva, síranu železnatého v solidifikáte. Vznikajú nové fázy, ktorých stabilita pri danej teplote je závislá od ďalších podmienok, hlavne pH prostredia a možnosti reoxidácie Cr^{3+} iónov na Cr^{6+} ióny. Aké podmienky by mali byť nastavené a udržané v solidifikovanom telese, aby sa vytvorili stabilné zlúčeniny chrómu v troskovej sústave je možné odhadnúť z modelového E – pH diagramu, obr.8, zostrojeného pomocou softveru HSC5 /6/.

Z hľadiska posudzovania stability zlúčenín v solidifikovanom systéme vápenato-kremičitej trosky obsahujúcej chróm je záujmovou oblasťou, oblasť existencie chrómových zlúčenín v zásaditom prostredí.

Z diagramu je zrejme, že v zásaditej oblasti pri dostatočných oxidačných podmienkach sa v sústave budú nachádzať chrómanové ióny, ktoré vzhľadom na reálne podmienky v solidifikáte, prebytku vápenatých fáz, vytvorí fázu CaCrO_4 , čo sa aj potvrdilo, v predchádzajúcich experimentálnych prácach solidifikácie bez prídavku aditíva /7/. Ako sa ukázalo, na povrchu vápenatých fáz prebieha reakcia podľa schémy (1):



$$\Delta G_r^{20} = -20,69 \text{ kJ}$$

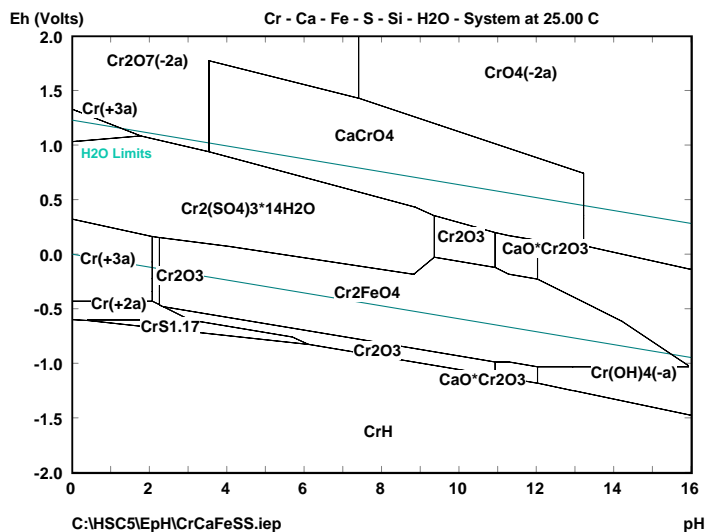


Fig.8 E – pH diagram of Cr compounds at 25°C

Stabilita novovytvorených vápenatých a železo obsahujúcich zlúčenín je v závislosti od oxidačného potenciálu a pH znázornená na obr.9 a 10.

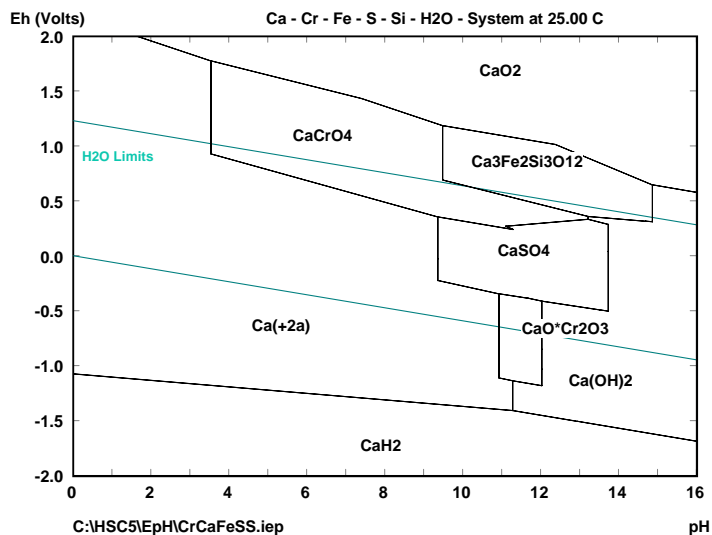


Fig.9 E – pH diagram of Ca compounds at 25°C

Pri znížení oxidačného potenciálu v oblasti pH 10 až 12, čo je oblasť zásaditostí výluhov vápenato-kremičitej trosky, existuje teoretická možnosť dosiahnuť stav, kedy sú

v sústave prítomné nerozpustné a teda chróm stabilizujúce fázy, Cr_2O_3 , $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ a Cr_2FeO_4 . Pri prekročení hranice pH roztoku nad 12 dochádza k rozpúšťaniu netoxického trojmocného chrómu do roztoku vo forme $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ iónov. Z uvedeného vyplýva, že pri solidifikácii vápenato-kremičitej trosky obsahujúcej chróm, musia byť nastavené oxido-redukčné podmienky tak, aby došlo v prítomnosti aditíva ($\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) k redukcii prítomného šesťmocného chrómu na trojmocný a jeho stabilizácii. Ak sa zmenia oxidačné podmienky, bude sa chróm v prítomnosti Ca^{2+} iónov nachádzať len v čiastočne stabilizovanej forme zlúčeniny CaCrO_4 a aditívum bude redukčne málo účinné, bude len negatívne vplyvať na pevnosť solidifikátu. Prítomnosť aditíva však môže ovplyvňovať kinetiku tvorby stabilizujúcej zlúčeniny chrómu

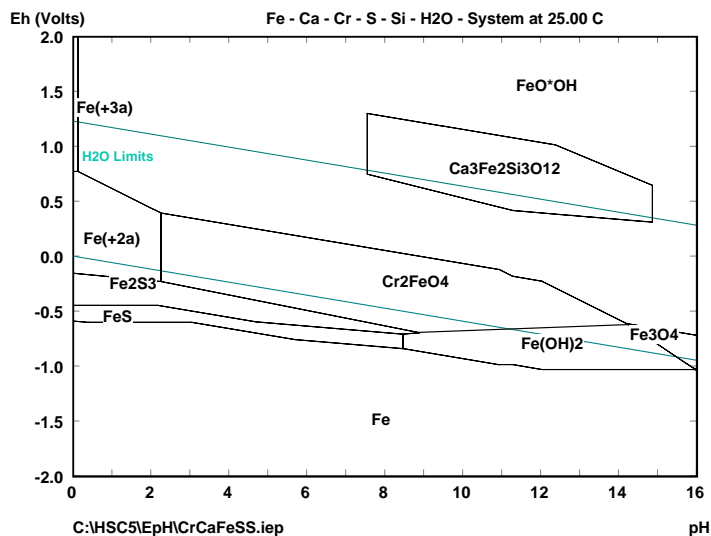


Fig.10 E – pH diagram of Fe compounds at 25°C

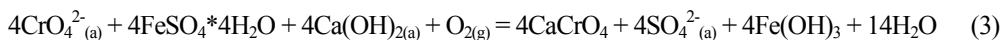
V reálnych podmienkach solidifikácie trosky došlo predsa k výraznému poklesu lúhovateľnosti chrómu v porovnaní s jeho lúhovateľnosťou zo solidifikátu bez prídavku FeSO_4 ako aditíva. Už pri prídavku 0,5 hmot.% aditíva poklesla lúhovateľnosť takmer o 57 %. Pri zvyšovaní prídavku na úroveň 2,5 hmot.% sa znížila lúhovateľnosť až o 70 %, obr.11.

Vysvetlenie tohoto javu je možné hľadať práve v kinetike a mechanizme procesu tvorby CaCrO_4 v prítomnosti aditíva. Je pravdepodobné, že prídavok síranu pôsobí na vápenatú štruktúru trosky deštruktívne. Pri procese sa uvoľňujú vápenaté ióny, ktoré v prítomnosti chrómanových iónov vytvárajú podľa reakčnej schémy (2) novú fázu CaCrO_4 , s termodynamicky vyššou pravdepodobnosťou ako bez aditíva, aditívum tak akceleruje celý proces.



$$\Delta G_r^{20} = -96,30 \text{ kJ}$$

Na tvorbu čiastočne stabilizujúcej fázy CaCrO_4 má intenzifikačný účinok posúvanie priebehu reakčnej schémy (2) do oxidačnej oblasti, vid' obr.8, podľa reakčnej schémy (3):



$$\Delta G_r^{20} = -782,45 \text{ kJ}$$

Pri reakcii vzniká aj povrchovo aktívny $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ktorý je schopný viazať aj iné znečisťujúce prvky solidifikovaných zmesí, čo je praktickou výhodou. Tento aspekt však nebol študovaný.

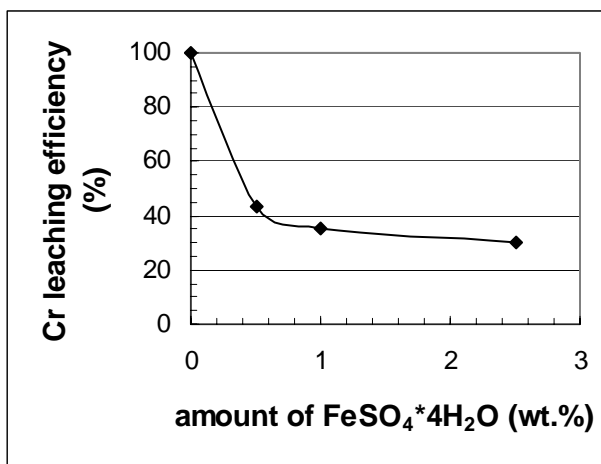


Fig.11 Dependence of chromium leaching efficiency on additive added

Záver

Z experimentálneho štúdia výskytu chrómu v odpade a štúdia jeho stabilizácie v procese solidifikácie vápenato-kremičitej trosky vyplývajú nasledujúce poznatky:

1. Chróm sa v odpadovej troske vyskytuje v dvoch formách, v kovovej a oxidovej. V kovovej je viazaný do častíc zliatiny ferochrómu, ktoré sú prevažne hrubozrnné. V jemných podieloch trosky, frakciách od 0 do 0,2 mm sa nachádza iba 8,6 % magnetického podielu trosky.
2. Väčšia časť celkového chrómu obsiahnutého v troske je oxidického charakteru. Takýto chróm je čiastočne lúhovateľný vodou. Do výluhu prejde 1,5 mg Cr/l.
3. Vápenato-kremičitá troska je dobre solidifikovateľná technológiou alkalickej aktivácie. Za prídavku chróm stabilizujúceho aditíva (FeSO_4) je možné vyrobiť monobloky s nízkou lúhovateľnosťou chrómu a s dostatočnou pevnosťou, potrebnou pre ich prípadné použitie, napr. na spevňovanie skládok.
4. Pôsobenie aditíva možno hodnotiť v dvoch rovinách. V rovine zmien pevností vytvoreného monobloku a v rovine chemických účinkov na stabilizáciu chrómu v troske. Zatiaľ, čo pri prídavku do 2,5 hmot.% poklesne pevnosť z 27,51 MPa na 15,6 MPa (po 28 dňoch vytvrdzovania), teda na necelú polovicu, stabilizácia chrómu, vyjadrená poklesom jeho lúhovateľnosti, vzrastie o cca 2/3, t.j. do výluhu prechádza iba 30 % chrómu z chrómu lúhovateľného bez použitia aditíva.
5. Použitie aditívum $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ má intenzifikujúce účinky na stabilizáciu chrómu aj napriek tomu, že jeho použitie je silne závislé od oxido-redukčných podmienok a pH prostredia vytvárajúceho sa zámesového roztoku.

6. Pri vyšších prídavkoch aditíva, okolo 5 hmot.%, dochádza k zablokovaniu solidifikačného procesu, pri vytváraní zmesi sa formujú samostatné makrozbalky, ktoré nie sú schopné vytvoriť pevný monoblok.

Vzhľadom na reálne podmienky v solidifikáte, pH nad 10 až 11 a prítomnosť Ca^{2+} iónov, aditívum FeSO_4 spôsobuje naštartovanie troch dejov, ktoré majú zásadný vplyv na konečnú lúhovateľnosť chrómu zo solidifikátu:

1. vytváranie mikrozbalkov a tým zväčšovanie pórovitosti a znižovanie celkového povrchu vystaveného lúhovaciemu roztoku
2. vytváranie amorfných štruktúr $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – aqua iónov Fe^{3+} , ktoré na svojom povrchu môžu viazať chrómové ióny a s výhodou aj iné znečisťujúce prvky, napr. arzén.
3. redukciu Cr^{6+} iónov na Cr^{3+} ióny a ich väzbu do nerozpustných foriem.

Predložená práca vznikla ako súčasť grantového projektu VEGA MŠ SR č.1/8075/01.

Literatúra

- [1] Fröhlich L.: Charakteristika jemných odpadov vhodných pre solidifikáciu alkalicou aktiváciou. IV. konferencia s medzinárodnou účasťou. Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí. Košice, 11.-12.november 2003, s.65-70
- [2] Buchovecká,D., Fröhlich,L., Mikloš,V.: Qualitative Parameters of Fine Mineral Waste Solidificate. In. Zb. V. International Conference Metallurgy, Refractories and Environment, Stará Lesná, 2002, s.7-11.
- [3] Fröhlich,L., Mikloš,V., Buchovecká,D.: Utility Products from Solidified Mixtures on the Basis of Aluminium-lime-silicate Industrial Waste. In. Zb. V. International Conference Metallurgy, Refractories and Environment, Stará Lesná, 2002, s.73-78.
- [4] Fröhlich,L., Mikloš,V.: Vplyv aditív na pevnosť a lúhovateľnosť solidifikátu vápenato-kremičitej trosky. In. Zb. XIII.International Conference Iron and Steelmaking, Sczyrk, október 2003, Poľsko,
- [5] Lidin, R.A., Andreeva,L.L., Moločko,V.A.: Spravočník po neorganičeskoj chimii, Moskva, Chimija, 1987
- [6] HSC Chemistry 5.1, Outokumpu, 2002
- [7] Fröhlich,L., Mikloš,V., Buchovecká,D.: Solidifikácia na princípe vytvárania C-S-H gélu. In Zb. Medzinárodná konferencia ODPADY 2002, Spišská Nová Ves, 2002, s.280-285