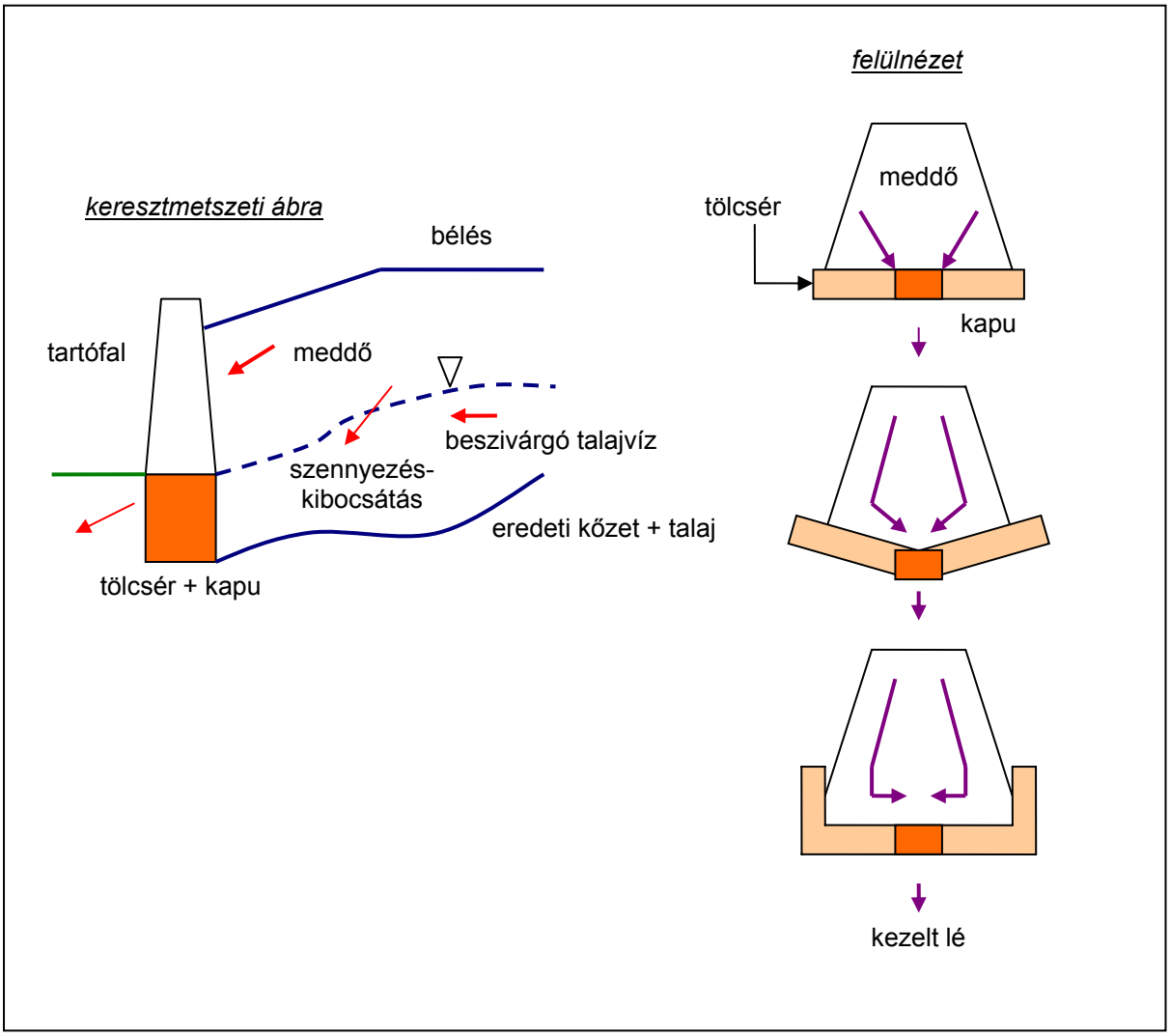
2.3 Acélgyártási melléktermékek hasznosítása kohászati salakból kioldódó arzén eltávolítására

Tárgyszavak: meddőhányó; arzén; víztisztítás; kohósalak; reaktív gát.

Átjárható reaktív gátak a meddőhányók környéki talajvízvédelemben

A talajvízvédelemben korábban megszokott szivattyúzást és vízkezelést alkalmazó technológiák helyett egyre jobban terjed az átjárható reaktív gátak (PRB) módszere. Az oldott fémek, Cr, As, U, klórozott szénhidrogének és bizonyos kőolaj-szénhidrogének jó részét meg lehet kötni pl. elemi vassal. Ha pl. olyan anionok fordulnak elő, amelyek redox szempontból inaktívak, akkor gyakran kicsapatási és adszorpciós módszerek alkalmazásával kötik meg őket. Az arzenátok elemi vas általi megkötésénél is valószínűleg a felületi kicsapás és adszorpció a legfőbb mechanizmus. A meddőhányókból történő savas kimosódás komoly környezeti problémát jelent. A savanyú szivárgóvizek nagy koncentrációban tartalmazhatnak oldott fémeket, ugyanis a szulfidos ércek fokozatosan oxiddá alakulnak és így könnyebben oldódnak savakban. Egy koreai aranybánya meddőhányójában pl. kimutatták, hogy erősen savas vagy semleges oldatok fordulnak elő, amelyek sok arzént és nehézfémet tartalmaznak. Korábban a meddőt nagyon lazán kezelték, felszíni vizekkel érintkezhetett vagy éppen mezőgazdasági területeken terítették, így sok toxikus nehézfém került a környezetbe. Ezen belül is gyakran okozott problémát az arzén felszín közeli talajvizekbe kerülése. A meddőhányókat mérnökileg megtervezett védelemmel kellene körülvenni a bánya működése és lezárása után is, hogy csökkentsék a környezeti károk kockázatát. A szivárgás megakadályozása és a túlfolyás elleni védelem mellett gondoskodni kell a talajvízbe jutás megakadályozásáról is. Az

alábbiakban az átjárható reaktív gátak (PRB) technológiájának ilyen célú alkalmazásáról lesz szó, ahol az ún. tölcsér + kapu rendszert használják *(1. ábra).*



1. ábra A tölcsér + kapu rendszer alkalmazása meddőhányók szivárgóvizének kezelésénél

A rendszer tartalmaz egy átjárható reaktív zónát (kapu) a szennyezések eltávolítására, amihez odavezetik a talajvízáramot. Az áramlás jellegétől függően többféle geometriai megvalósítás elképzelhető (1. ábra). Az átjárható reaktív zónát úgy kell megtervezni, hogy a szennyezési szint az áthaladás során megfelelő mértékűre csökkenjen.

Az acélgyártás során sok melléktermék képződik, amelyek többsége elemi vasat, vas-oxidot, kalcium-hidroxidot és vas-kalcium-szilikátot tartalmaz. A vas-oxid felülete jól megköti az olyan oxi-anionokat, mint az arzenátok, kromátok és foszfátok. A nagy mennyiségű kalcium-hidroxid alkalmas a szennyvíz savasságának semlegesítésére, és elősegíti a nehézfémek kicsapódását is, tehát ezek a hulladékok alkalmasnak tűnnek a meddőhányók szivárgóvizének kezelésére. Ezt a feltevést szakaszos megkötési kísérletekben próbálták igazolni arzén megkötésének esetében és megvizsgálták a termékeket ásványtanilag is a mechanizmus jobb megértése érdekében.

Vizsgált anyagok és vizsgálati módszerek

Az alábbi acélipari hulladékokat vizsgálták meg:

– nagyolvasztóiszap (BFS),
– oxigéngáziszap (OGS),
– párologtató hűtő pora (ECD),
– elektrosztatikus leválasztó pora (EPD),
– bázisos oxigénkohó salakja (BOFS).

A finom, por alakú mintákat levegőn szárították, a BOFS-mintát, amely durva agglomerátumokból állt, 0,5 mm-es méretnél finomabbra őrölték. A minták elemi összetételét röntgenfluoreszcenciás spektrométerrel, ásványi összetételét pedig röntgendiffrakcióval vizsgálták. Megmérték a minták szemcseméret-eloszlását is. A kioldódási vizsgálatokat 50 mg mintán, 500 ml ionmentes vízzel hajtották végre (pH 5,8–6,2), 24 órás rázás mellett. A feloldódott arzén- és fémionok mennyiségét induktívan csatolt, plazmás atomemissziós spektrofotométerrel (ICP-AES) vizsgálták.

Az arzénmegkötő képességet 1000 mg/l arzéntartalmú törzsoldatokkal végezték (az As(V) esetében $Na_2HAsO_4.7H_2O$, As(III) esetében pedig $NaAsO_2$ kiindulási anyagból). Zárt műanyag csőben 1 g szilárd anyagot adtak 50 ml, 25 mg/l As(V)- vagy As(III)-tartalmú oldathoz, amely 0,01 M NaCl-t is tartalmazott. Összehasonlításképpen az elemi vas arzénmegkötő képességét is vizsgálták. A csöveket szobahőmérsékleten rázógéppel kevertették, a pH-t egyes esetekben kontrollálták és szabályos időközönként (1, 3, 6, 12, 24, 48, 72 h) mintát vettek hat csőből (5 minta + elemi vas), az oldatokat centrifugálták, a felülúszót 0,1 µm-s szűrőn átszűrték, majd megvizsgálták a maradék As és a kioldódott fémionok mennyiségét. A felülúszó folyadékon megmérték a pH és az Eh (standard hidrogénelektróddal szembeni elektródpotenciál) értékeket.

A pH-kontrollált kísérletek célja az volt, hogy szimulálják a savas pH melletti megkötő képességet, ami a pirites bányaszennyvizekben jellemző. A pH-kontrollált kísérletekben az első 30 perces rázás után 0,1 M HCl-val a pH-t 4,0-ra állították be. A felülúszót egy napos mérés után, az előzőekhez hasonló módon analizálták. Minden mérést két párhuzamoson végeztek, amelyek átlagát vették.

A szilárd anyag ásványi összetételének esetleges megváltozását röntgendiffrakcióval vizsgálták. Mivel az előzetes vizsgálatok szerint 3 nap után semmilyen változás nem volt kimutatható, az oldatot 60 napig állni hagyták a szilárd anyagon, hogy az esetleges érési folyamatok befejeződhessenek, és utána végezték el a mineralógiai analízist.

Az OGS- és ECD-minták esetében azt is megvizsgálták, hogy a 25 mg/l As(III)- ill. As(V)-mintákkal 1, 7 vagy 30 napon át reagáltatott mintákról hogyan lehet 0,1 M-os NaH_2PO_4 oldat segítségével leszorítani a megkötött arzénanionokat.

Az előzetes analitikai oldatokkal történő vizsgálatok után két valóságos aranybánya meddőhányójának szennyvízoldatával is végeztek megkötési vizsgálatokat. A szennyvízmintákat úgy készítették, hogy 100 g meddőhányó anyagot 1 l ionmentes vízzel 24 órán át rázattak. Az egyik esetben nagyon alacsony arzénkoncentrációt figyeltek meg, ezért további $HAsO_3^{2-}$-ionokat adtak hozzá. A kezelési vizsgálatban 0,5 g szilárd anyagot adtak 50 ml „szennyvíz”-oldathoz és 24 órán át rázatták. A pH-t és az As-értéket meghatározták az áztatás és a kezelés után is. Az arzéntartalmat hidridképzéssel és atomabszorpciós spektrometriával mérték, az anionok mennyiségét pedig ionkromatográfiával követték.

A vizsgálati eredmények és tanulságaik

Az *1. táblázat* foglalja össze a különböző vasipari hulladékok, ill. a belőlük kiáztatással készült oldatok összetételét. A BOFS összetétele eltér a többitől, mert az viszonylag nagy mennyiségű $CaCO_3$-ot tartalmaz, a többi nagyrészt vasat és vas-oxidot tartalmaz. A Ca-t is tartalmazó anyagokban kalcitot, portlanditot (Ca-hidroxid) és kalcium-szilikátot azonosítottak. Az ionmentes vízzel történő összerázás után erősen alkalikus kémhatást (9–12) és sok oldott Ca-iont észleltek, ami a vasgyártás során hozzáadott CaO hatása lehet. A vas kioldódása nem volt jelentős, és kis mennyiségben jelentkezett az Pb és a Zn az EDC-ben és az EPD-ben. A többi fém koncentrációja áztatás után a kimutathatósági határ közelében volt. A természetes környezetben, ahol bőségesen áll rendelkezésre talajvíz, még ennél is alacsonyabb fémkoncentrációkra lehet számítani.

1. táblázat

A vas- és acélipari hulladékok jellemzői

		BFS	OGS	ECD	EPD	BOFS
Vegyi összetétel (%)	SiO_2	7,34	0,75	0,90	1,17	11,04
	Al_2O_3	1,76	<0,01	<0,01	<0,01	1,47
	TiO_2	0,82	0,04	0,09	0,08	1,40
	Fe_2O_3	64,82	75,75	81,78	80,69	31,34
	MgO	1,14	2,44	1,81	1,62	11,31
	CaO	4,42	9,83	10,99	5,45	34,56
	Na_2O	0,05	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
	K_2O	0,13	0,08	0,04	0,82	<0,01
	MnO	0,35	0,68	0,33	0,71	2,90
	P_2O_5	0,11	0,18	0,19	0,15	2,41
	ZnO	<0,01	4,66	<0,01	4,37	<0,01
Izzítási veszteség (%)		17,92	0,92	<0,01	<0,01	<0,01
Teljes		98,87	95,31	96,15	95,06	96,43
Áztatás[a] után	pH	9,3	11,5	12,2	12,2	11,9
koncentráció (mg/l)	Fe	0,20	<0,01	0,03	<0,01	<0,01
	Ca	15,8	111,2	1003	513	290
	Pb	0,01	<0,01	2,72	0,43	0,03
	Zn	0,04	0,33	3,15	2,00	0,66
	Ni	<0,01	0,03	0,04	0,13	0,27
Szemcseméret (µm) d(0,1)–d (0,9),		16,2–161	1,2–582	1,3–420	3,0–117	<0,5 mm
d (0,5)		55,8	36,6	100,7	28,0	n.a.
Domináns ásványok		Fe_2O_3 $CaCO_3$ SiO_2	Fe, FeO, $CaCO_3$ $Ca(OH)_2$	FeO, Fe $Ca(OH)_2$ CaO $CaCO_3$	Fe_3O_4 Fe_2O_3 Fe $Ca(OH)_2$	FeO Fe_2O_3 $CaSiO_4$ $Ca_2Fe_2O_5$

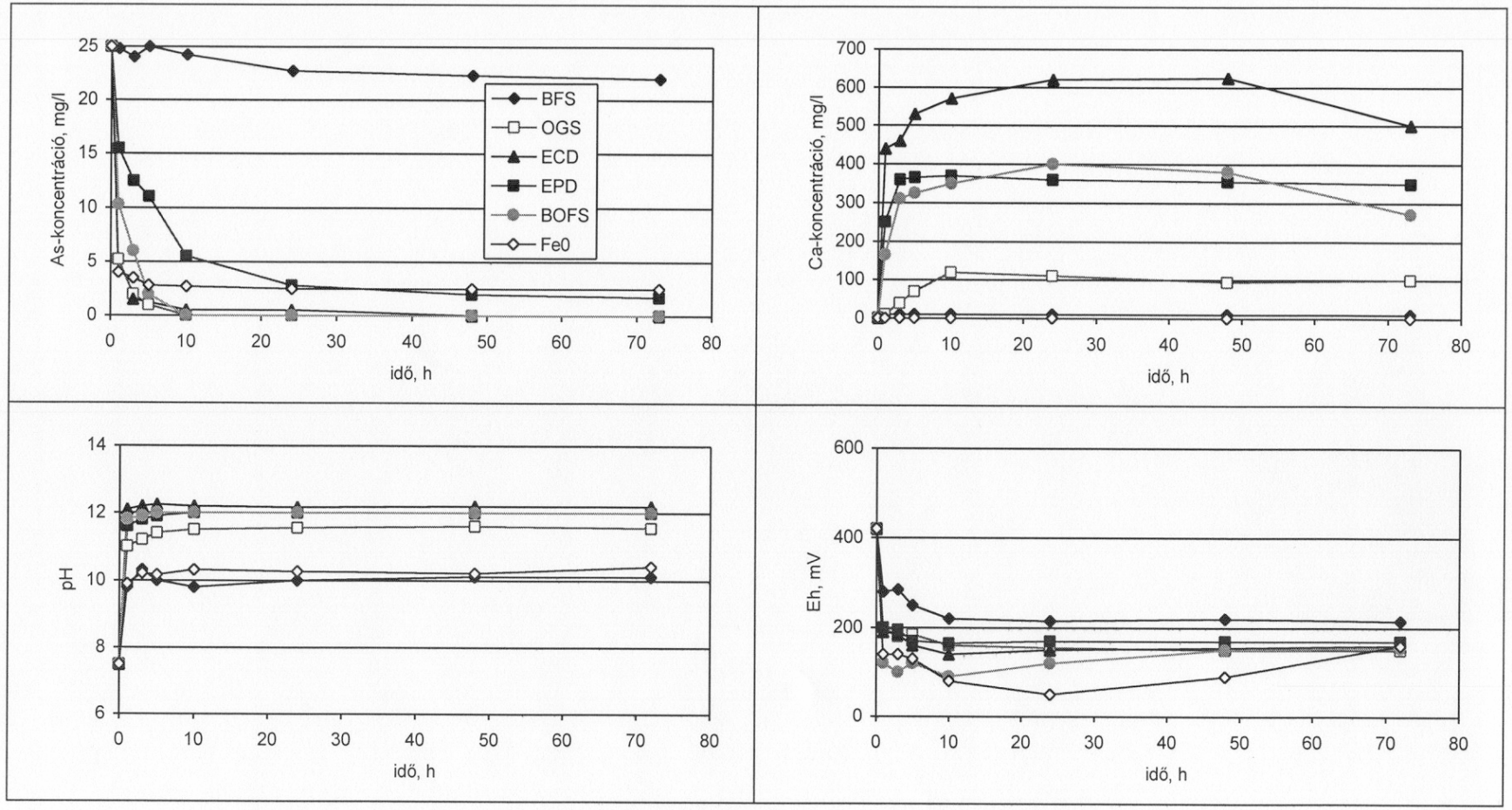
[a] 50 g anyag, 500 ml ionmentes víz, 24 órás rázás.
Rövidítések: nagyolvasztóiszap = BFS, oxigéngáziszap = OGS, párologtató hűtő pora = ECD, elektrosztatikus leválasztó pora = EPD, bázisos oxigénkohó salakja = BOFS.

A *2.* és *3. ábra* foglalja össze az arzén és Ca-ion koncentrációjának, valamint a pH- és az Eh-értékek időfüggését az As(V)- és As(III)-ionok esetében. A BFS kivételével az összes vasgyártási hulladék alkalmasnak bizonyult az arzén megkötésére. Az As(V) esetében a 25 mg/l-es kiindulási koncentráció 24 óra alatt az ECD-, OGS- és BOFS-adszorbensek esetében 0,5 mg/l alá esett. Az As(III) esetében nem volt ennyire jó az eredmény, de 72 óra alatt ugyanezen adszorbensek esetében ismét 0,5 mg/l alá esett a koncentráció. Az EPD és a Fe^0 esetében a megkötés lassú és limitált mértékű maradt, különösen az As(III)-ionok alkalmazásakor. Lehet, hogy a Fe^0 As-megkötő képessége csak kis kiindulási koncentráció mellett működik, ahogyan azt korábbi vizsgálatok jelezték. Az OGS-, ECD- és BOSF-hulladékok mindenesetre hatékony arzénmegkötőnek bizonyultak mindkét oxidációs állapotú arzén esetében.

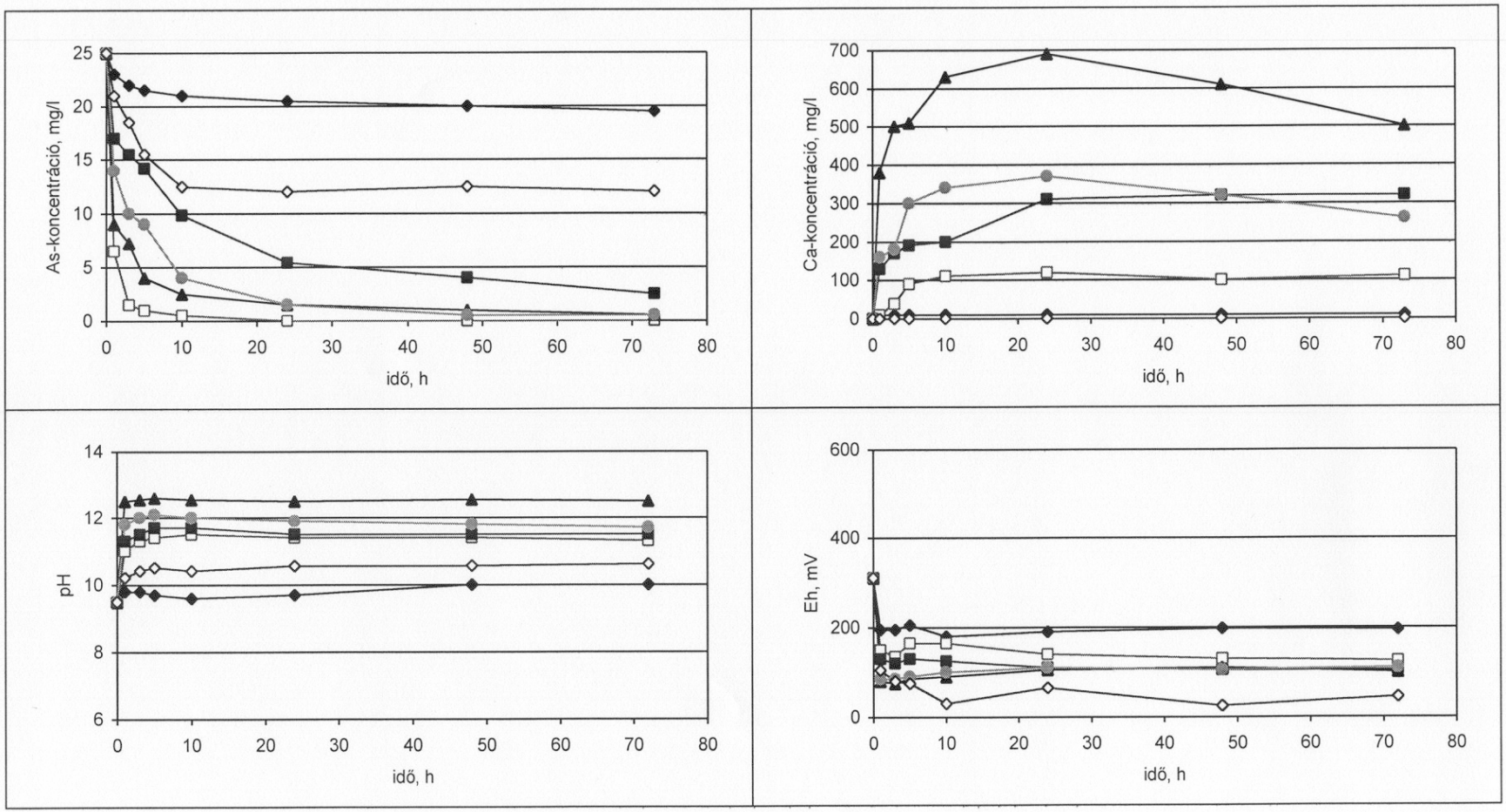
A szakaszos kioldási kísérletekben a Ca-ion koncentrációjának és a pH növekedését figyelték meg az As megkötése során az ECD, EPD, BOSF és kisebb mértékben az OGS esetében. Ez a desztillált vizes kioldási kísérletekhez hasonlóan a CaO kioldódásával magyarázható. Az Eh-érték 300–450 mV-ról 50–200 mV-ra csökkent, ami az oldott oxigén elfogyásával magyarázható (a vas oxidációja). Eközben a pH tovább nő a víz bomlása és a korróziós folyamatok következtében. Az OGS-ből, amely erősen oxidált állapotú vasat tartalmaz, elég sok vas oldatba is ment az As-megkötés folyamán. Mivel ECD esetében észlelhető menynyiségű Pb és Zn, az OGS-ből pedig Zn szabadul fel, ezért valós kültéri alkalmazás esetében ezeket monitorozni kell, bár könnyen lehet, hogy a kötőanyagból kioldódó ionok koncentrációja alatta marad a határértéknek.

A megkötés mechanizmusa

A korábbi vizsgálatok azt valószínűsítették, hogy elemi vas felszínén az erősen oxidált fémekből keletkezett anionok (kromátok, manganátok) és kationok (uranil) reduktív kicsapódással kötődnek meg, az As(III) és az As(V) anionjai esetében azonban valószínűbbnek látszik a felületi adszorpció. Mivel a magas pH mellett az adszorpció elég valószínűtlen, feltételezhető, hogy rosszul oldódó Ca–As-vegyületek képződnek és válnak ki az acélipari hulladékok felületén. pH=12-nél $CaHAsO_4$ és $Ca_3(AsO_4)_2$ képződése valószínűsíthető, bár emellett számos kalcium-hidroxiarzenát is képződhet. A röntgendiffrakciós vizsgálatokból kiderült, hogy az anyagban eredetileg jelen levő portlandit és CaO eltűnik az As-oldattal való kezelés során, ami összhangban van a pH és a Ca-koncentráció



2. ábra Az As(V)-ionok megkötésének kinetikája a szakaszos kísérletekben.
As-koncentráció, Ca-koncentráció, pH- és Eh-értékek



3. ábra Az As(III)-ionok megkötésének kinetikája a szakaszos kísérletekben.
As-koncentráció, Ca-koncentráció, pH- és Eh-értékek (görbék jelölését lásd a 2. ábrán)

megnövekedésével az oldatban. A 60 napos öregítés után egy $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2.4H_2O$ összetételű csapadékot sikerült azonosítani, aminek diffrakciós vonalai még jobban láthatóvá váltak a 100 µm-esnél finomabb frakcióban. Ez megerősíti azt a feltételezést, hogy az arzén oldhatatlan kalciumvegyületek formájában távozik az oldatból, ugyanis ezek a vegyületek nagy pH mellett is rosszul oldódnak, és a Ca-ion fölösleg visszaszorítja oldódásukat. A BFS esetében valószínűleg éppen azért kicsi az arzén-eltávolítás hatásfoka, mert annak kicsi a Ca-tartalma. Az As(III) esetében is hasonló mechanizmus valószínűsíthető $CaHAsO_3$ képződése mellett.

A pH hatása és a megkötött As leoldódása

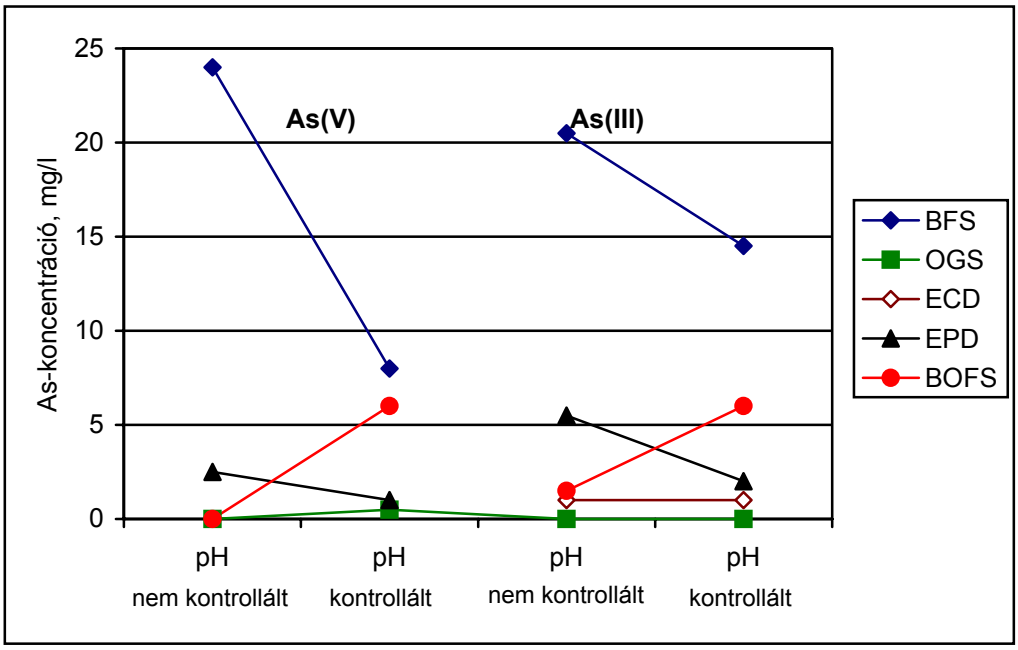
A kontrollált pH-jú kísérletekben a végső pH valamivel kisebb volt, mint a kontrollálatlan esetekben *(4. ábra).* Egyedül a BFS esetében, amely kevés CaO-t tartalmaz, került sor nagy pH-változásra, de ez nem csökkentette, inkább növelte az As-megkötő képességet, mert a semlegeshez közelebbi pH-értékeken a vas-oxid is képes megkötni az arzenátokat. Hasonló „erősítő” mechanizmus tételezhető fel az EPD esetében is. A BOFS esetében viszont a kisebb pH az As-megkötés csökkenéséhez vezetett, mert ott a vasoxid elsősorban Ca–Fe-oxidok formájában van jelen.

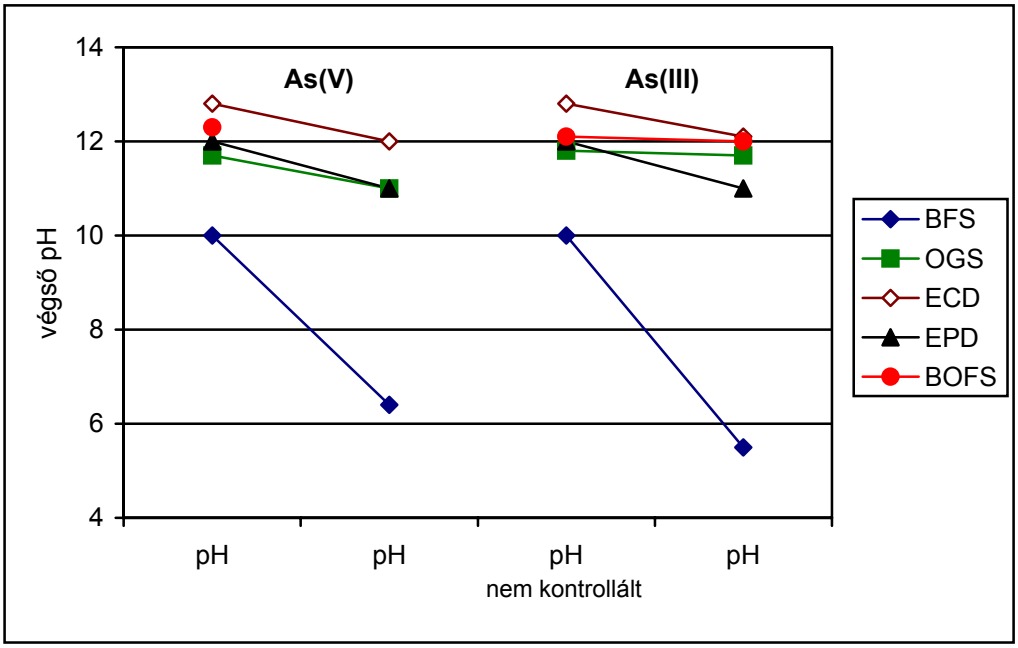
Az OGS és az ECD esetében azt is megvizsgálták, hogy foszfátoldat jelenlétében mennyi adszorbeált arzén oldódik vissza *(5. ábra).* Látható, hogy az As(III) kevésbé oldódik le, mint az As(V). Ha pusztán adszorpcióról lenne szó, a foszfátpuffer bizonyára könnyen leszorítaná az arzenátokat és arzeniteket a felszínről, ezért ismét valószínűsíteni lehet, hogy az As stabil csapadék formájában van jelen a felszínen. A leoldási kísérletekben alkalmazott foszfátkoncentráció jóval nagyobb, mint a kiindulási arzénkoncentráció volt, és annál is sokkal nagyobb, mint ami a meddőhányók szennyvizeiben általában előfordul. Ha vasipari hulladékokat alkalmaznak átjárható reaktív gátak „töltőanyagaként”, akkor célszerű hosszú kontaktusidőt biztosítani az elegendően nagy mértékű As-megkötés elérésére, és nem kell tartani attól, hogy deponálás után az adszorbens „visszaengedi” a káros anyagokat a környezetbe.

Megkötési kísérletek valós bányavizekkel

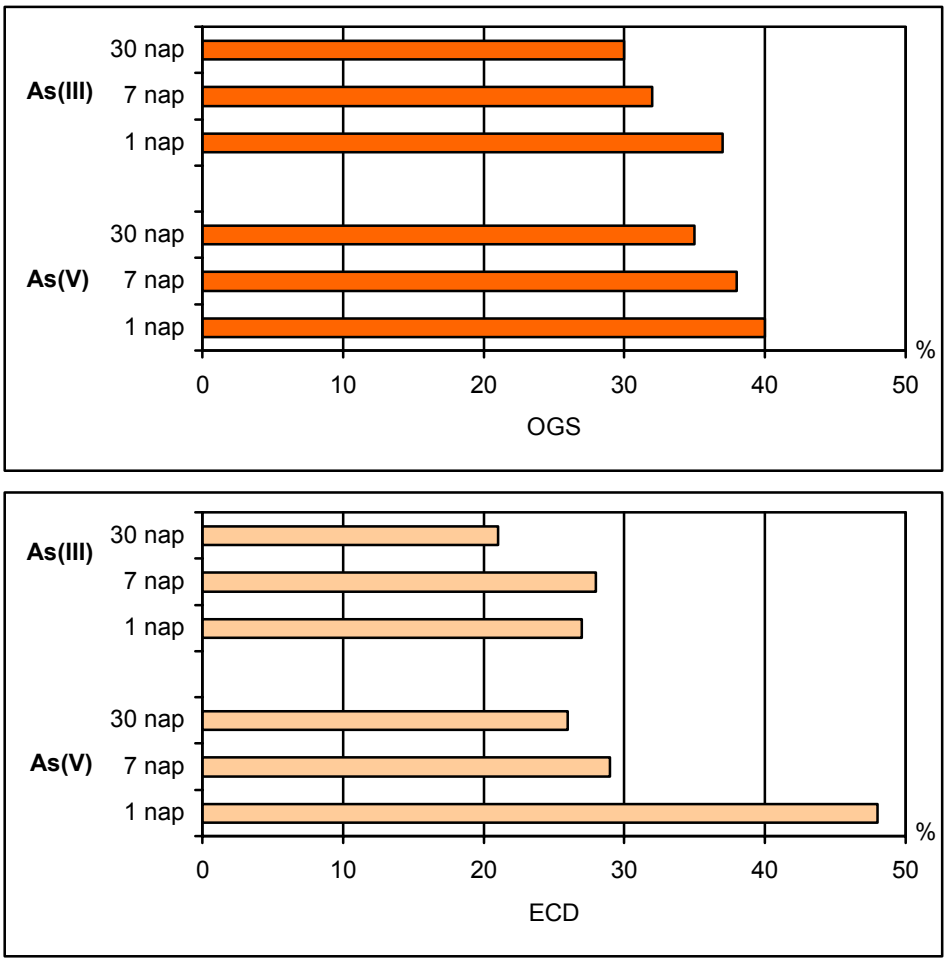
OGS-, ECD- és BOFS-, valamint Fe^0-mintákkal megkötési vizsgálatokat folytattak meddőhányó szennyvizének felhasználásával. A vizsgá-

latot két savanyú (DK-1 és DK-2) valamint két lúgos (MB-1 és MB-2) mintával végezték. Az eredményeket a *2. táblázat* foglalja össze, amely az oldott fémeket, a szulfátionokat és a pH értékeket mutatja. A DK-1 és DK-2 minták esetében, amelyek erősen savasak voltak, kevés arzént és





4. ábra A végső As-koncentráció és a pH alakulása a kontrollált és nem kontrollált pH-jú megkötési kísérletekben



5. ábra 0,1 M-os NaH_2PO_4 oldatban különböző idők után az adszorbensen maradt As %-os mennyisége OGS- és ECD-adszorbens esetében. A napok az áztatás időtartamát jelzik

sok fémiont tartalmaztak, az acélipari hulladékok 0,01 mg/l alá csökkentették az As mennyiségét, ami a WHO által ajánlott határérték ivóvízre. Mivel a végső pH-érték széles határok között változott (4,43–9,89), megkötési mechanizmusként számításba jön a Ca-vegyületek formájában történő kicsapódás és a vas-oxidokon történő megkötés is. Az elemi vas ugyan csökkentette az As-koncentrációt, de a gyorsan növekvő vaskoncentráció azt mutatta, hogy az elemi vas gyorsan oldódik savas környezetben. Az OGS jelenlétében nőtt a Cd, Pb és Zn koncentrációja, viszont az ECD esetében, ahol a pH 8–10 körüli értékre nőtt, az As-eltávolítás mellett csökkent az Cd, Cu, Fe és a Zn szintje is. Lehet, hogy a színesfémionokat a kicsapódó vas-hidroxid vitte magával.

2. táblázat

Különböző bányászati szennyvízminták összetételének változása az acélipari hulladékokkal végzett kezelés során (koncentrációk mg/l egységben)

Minta	pH	As	Ca	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SO_4^{2-}
DK-1	2,42	0,844	132	0,708	1,95	374	0,05	0,39	79,1	1940
Kezelt										
OGS	4,57	<0,001	374	0,772	0,41	335	0,04	0,42	89,4	1590
ECD	9,89	<0,001	395	0,009	<0,01	0,16	0,02	0,26	0,01	1520
BOFS	4,71	0,014	331	0,752	1,42	20,7	0,08	0,21	72,3	1640
Fe^0	4,98	0,001	156	0,492	<0,01	500	<0,01	0,06	72,7	1740
DK-2	2,46	1,400	141	0,778	2,04	386	0,07	0,57	81,2	2080
Kezelt										
OGS	4,43	0,003	355	0,924	0,83	316	0,06	0,53	109,7	1730
ECD	8,63	<0,001	462	0,018	<0,01	0,11	0,03	0,47	0,09	1620
BOFS	5,31	0,004	422	0,636	0,46	16,5	0,07	0,57	55,3	1690
Fe^0	4,88	0,002	168	0,496	<0,01	506	<0,01	0,02	73.3	1780
MB-1	8,21	4,782	8,80	0,002	<0,01	0,11	<0,01	<0,01	0,02	7,52
Kezelt										
OGS	10,91	0,113	46,6	0,007	<0,01	0,46	<0,01	<0,01	0,07	10,8
ECD	12,14	0,306	326	0,008	<0,01	0,26	0,02	0,63	0,87	6,44
BOFS	11,47	0,375	108	0,009	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	0,02	7,57
Fe^0	9,03	0,022	8,41	0,001	<0,01	0,95	<0,01	<0,01	<0,01	7,06
MB-2	8,56	4,137	7,34	0,002	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	0,01	6,68
Kezelt										
OGS	11,15	0,044	53,3	0,002	<0,01	2,19	<0,01	0,05	0,36	11,3
ECD	12,13	0,232	316	0,008	<0,01	0,17	0,02	0,62	0,92	5,81
BOFS	11,46	0,420	125	0,009	<0,01	<0,01	<0,01	0,16	<0,01	6,83
Fe^0	9,12	0,059	7,10	0,001	<0,01	0,45	<0,01	<0,01	<0,01	6,24

Az MB-1 és MB-2 minták esetében, ahol alkalikus volt a pH, magas az As-szint és kevesebb a fémion, a végső pH 11–12-re emelkedett, az As-eltávolítás hatásfoka 90–100% volt. A végső As-szint itt ugyan nem érte el a 0,01 mg/l értéket, de az acélipari melléktermékek elég aktívnak bizonyultak ahhoz, hogy elsődleges kezelőszerként használják őket. A

Cd, Pb és Zn szintjének kismértékű növekedése az OGS és az ECD esetében nem jelent nagy környezeti veszélyt. Az MB-1 és MB-2 oldatoknál az elemi vas okozta a legnagyobb mértékű As-koncentráció csökkenést, de sok vas feloldódott, és a fémionok koncentrációja sem csökkent eléggé.

Összességében megállapítható, hogy különféle acélipari hulladékok jól használhatók színesfémbányászati meddőhányók szennyvizének előzetes tisztításában, az As-tartalom és néhány nehézfém koncentrációjának csökkentésében.

Összeállította: Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes

Ahn, J. S.; Chon, C.M. stb.: Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment system. = Water Research, 37. k. 10. sz. 2003. máj. p. 2478–2488.

Shokes, T. E.; Möller, G.: Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal. = Environmental Science and Technology, 33. k. 1999. p. 282–287.

Guerin, T. F.; Horner, S. stb.: An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. = Water Research, 36. k. 2002. p. 15–24.