

# Usuwanie rtęci ze zużytych sorbentów węglowych – badania własne

Część praktyczna **pracy magisterskiej**.

Do badań wykorzystano sorbenty węglowe granulowane zawierające rtęć pochodzące z dwóch instalacji usuwania zużytych lamp rtęciowych opisanych w pkt. IV.1. Reprezentatywne próbki (oznaczone symbolami A i B) badanych sorbentów pobierano zgodnie z procedurą postępowania zalecaną dla materiałów stałych [5], a przedstawione wyniki są średnią trzech pomiarów mieszczących się w granicach błędu metody.

## **Wymywanie wodą dejonizowaną wg procedury testu EPA [6]**

Próbkę sorbentu o masie  $1\text{ g} \pm 0,001$  zalewano  $100\text{ cm}^3$  wody destylowanej (jak do HPLC) i mieszaninę doprowadzano do  $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$  za pomocą kilku kropli kwasu azotowego 1:1. Całość wytrząsano w zamkniętej kolbie stożkowej przez 4 godz. Odczyn układu kontrolowano co 1 godz. Analogiczną próbę wykonano dla sorbentu rozdrobionego i przesianego przez sito  $\emptyset 0,6\text{ mm}$ . Roztwór z nad sorbentu poddano analizie na zawartość rtęci, a wyniki przedstawiono w tabeli 4.

## **Uproszczona ekstrakcja sekwencyjna**

Uproszczoną ekstrakcję sekwencyjną prowadzono w trzech etapach [29]:

1. Etap 1 – próbkę sorbentu węglowego o masie ok.  $1,1\text{ g} \pm 0,001$  zalano  $40\text{ cm}^3$   $0,11\text{ mol/dm}^3$  roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i wytrząsano na wytrząsarce przez 12 godz. Następnie

oddzielono przesącz, a pozostałą frakcję stałą przenoszono do etapu 2.

2. Etap 2 – frakcję stałą z etapu 1 zalano 40 cm<sup>3</sup> 0,1 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NH<sub>2</sub>OH·HCl o pH = 2 ( do ustalenia pH wykorzystano roztwór HNO<sub>3</sub>). Próbkę wytrząsano przez 12 godz. na wytrząsarce. Następnie oddzielono przesącz, a pozostałą frakcję stałą przenoszono do etapu 3.
3. Etap 3 – frakcję stałą z etapu 2 zalano 20 cm<sup>3</sup> 8,8 mol/dm<sup>3</sup> roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i ogrzewano dwukrotnie do temp. 358K, a następnie zalano próbkę 50 cm<sup>3</sup> 1,0 mol/dm<sup>3</sup> roztworu CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> i pozostawiono na 2 godz. Oddzielono przesącz, a pozostałą frakcję podzielono na dwie części poddano mineralizacji mikrofalowej.
4. Etap 4 – mineralizacja mikrofalowa frakcji stałej z etapu 3; jedna części była mineralizowana w środowisku kwasu azotowego (V), a druga z udziałem wody królewskiej. Procedura mineralizacji została opisana poniżej.

Wyniki analizy ilości rtęci usuniętej z próbek sorbentów przedstawiono w tabeli 5.

## **Mineralizacja mikrofalowa**

0,3 – 0,5 g próbki wyjściowych sorbentów zawierających rtęć lub po ekstrakcji sekwencyjnej (odważonych z dokładności do 0,0001 g) zalewano 10 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego (V) lub wody królewskiej i poddawano mineralizacji mikrofalowej. Mineralizację wszystkich próbek prowadzono w mineralizatorze wysokociśnieniowym (110 atm) i wysokotemperaturowym (250<sup>o</sup> C) UniClever oferowanym przez Plazmatronikę Wrocław, przy energii mikrofal 150 – 300 W (wprowadzanych w sposób ciągły). Proces mineralizacji prowadzono w trzech etapach:

1. 5 min grzania / 60% mocy,
2. 10 min grzania / 80% mocy,
3. 10 min grzania / 100% mocy.

Czas chłodzenia pomiędzy etapami wynosił 5 min.

Po mineralizacji otrzymane roztwory przenoszono do kolb miarowych poj. 50cm<sup>3</sup> i uzupełniano do kreski wodą destylowaną zakwaszoną kwasem azotowym (V).

Tabela 4. Wyniki analizy ilości rtęci usuniętej z próbek sorbentów węglowych wodą destylowaną w zależności od ich rozdrobnienia.

Próbka	Stężenie rtęci w roztworze [mg/dm <sup>3</sup> ]	
Sorbent nierozdrobniony	Sorbent rozdrobniony	
A	0,004	0,009
B	0,006	0,011

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5. Wyniki analizy ilości rtęci usuniętej z próbek sorbentów węglowych na drodze ekstrakcji sekwencyjnej.

Etap	Warunki ekstrakcji lub procesu mineralizacji	Ilość rtęci usuniętej z sorbentu [% wag. masy sorbentu]	
		Próbka A	Próbka B
Etap 1	0,11 mol/ dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH	0,07	0,01

Etap 2	0,1 mol/ dm <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH*HCl pH = 2	0,10	0,18
Etap 3	8,8 mol/dm <sup>3</sup> roztworu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i 1,0 mol/ dm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	n.w.	n.w.
Etap 4	Mineralizacja mikrofalowa – HNO <sub>3</sub>	3,92	4,50
Mineralizacja mikrofalowa – woda królewska	4,39	5,67	
–	Mineralizacja mikrofalowa próbki wyjściowej z wykorzystaniem Wody królewskiej	4,56	5,86

Źródło: opracowanie własne

## Omówienie wyników badań własnych

Podstawą oceny szkodliwości składowanych odpadów oraz ich całościowego wpływu na środowisku jest nie tylko sumaryczna zawartość metali, ale forma w jakiej występują i podatność na wmywanie w warunkach środowiskowych. W Polsce brak jest regulacji prawnych w zakresie oceny wymywalności metali z odpadów, dlatego też najczęściej wykorzystuje się do tego celu:

1. test wymywalności wg procedury EP USA (Extraction Procedure) [6] – wykonywany z użyciem wody dejonizowanej o pH  $5,0 \pm 0,2$  (odczyn roztworu korygowany jest przez cały czas testu),
2. test wymywalności wg procedury TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) [3] – w którym w

- zależności od pH wyciągu wodnego odpadów prowadzi się wmywanie roztworem o pH  $4,93 \pm 0,05$  lub pH  $2,88 \pm 0,5$ ,
3. test wymywalności wg normy TVA AS obowiązującej w Szwajcarii od 1991 [26] – wg którego wmywanie prowadzi się wodą nasyconą  $\text{CO}_2$ , metoda ta uważana jest za najlepszą do przewidywania stopnia szkodliwości odpadów w przypadku ich długotrwałego składowania.

Oceniając szkodliwość odpadów zawierających metale należy obok składu chemicznego i wymywalności brać pod uwagę również efekt ich starzenia się. W wyniku tego ostatniego procesu może dojść do takich przemian, w wyniku których wymywalność wzrośnie np. kruszenia lub przeciwnie ulegnie obniżeniu np. na skutek „zestalenia się” odpadów.

Realizując cel pracy badania nad usuwaniem rtęci ze zużytych sorbentów węglowych prowadzono w czterech etapach: wmywanie wodą destylowaną, zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej, wmywanie kwasem azotowym i wodą królewską, wmywanie z wykorzystaniem czynników kompleksujących.

Pierwszy etap badań polegał na ustaleniu stopnia wymywalności rtęci wodą destylowaną o pH 5 wg testu EPA i miał on na celu sprawdzenie potencjalnego zagrożenia jakie stanowi badany odpad w przypadku jego składowania w układzie otwartym z narażeniem na dodatkowe rozdrabnianie. Z danych zawartych w tabeli 4 wynika, że zawartość rtęci w roztworach nad zużytymi sorbentami węglowymi jest stosunkowo wysoka i przekracza wartość stężenia granicznego wyznaczonego do klasyfikacji odpadów stałych pod względem szkodliwości wg testu TCLP. Wartość ta dla testu TCLP wynosi dla rtęci  $0,032 \text{ mg/dm}^3$ , a dla badanych układów od  $0,004$  do  $0,011 \text{ mg/dm}^3$  w zależności od próbki i stopnia rozdrobnienia. Oznacza to, że wg testu TCLP i pokrewnego EPA zużyte sorbenty węglowe są odpadami szkodliwymi i wymagają specjalnego sposobu postępowania. Jednocześnie wykazano, że w przypadku tych odpadów rozdrabnianie sprzyja

wymywaniu rtęci z sorbentów w środowisku o pH 5. Wskazuje to, że w odniesieniu do tych odpadów ważne jest aby w procesie utylizacji nie dochodziło do ich rozdrabniania. Nie należy również składować tego typu odpadów bez wcześniejszego zestalenia lub usunięcia rtęci z porów węgla aktywnego.

W drugim etapie prac nad usuwaniem rtęci z badanych sorbentów zastosowano uproszczoną ekstrakcję sekwencyjną [29], która umożliwia oznaczenie metali występujących w:

- postaci węglanowej, z której metale uwalniają się przy obniżeniu pH układu,
- postaci jonowymiennej, w której metale występują w formie łatwo dostępnej, przejście do z fazy stałej do wody następuje przy zmianie składu jonowego wody,
- postaci łatwo, średnio i trudno redukowalnej, te formy występowania są wrażliwe na zmiany potencjału redoks, termodynamicznie nietrwałe w warunkach beztlenowych .

Wykorzystanie tej metody w odniesieniu do badanych sorbentów wynikało z dwóch przesłanek: po pierwsze nie znano dokładnej formy występowania rtęci w badanych odpadach węglowych, a po drugie pozwala ona na otrzymanie informacji o mobilności metalu w analizowanej próbce w różnych warunkach środowiskowych (kwasowość, alkalizacja, zmiany potencjału redoks, działanie czynników chelatujących). W analizie zastosowano kolejno roztwory kwasu octowego, następnie chlorowodoru hydroksyloaminy, a w trzecim etapie nadtlenek wodoru i octan amonu. Taki dobór ekstrahentów pozwala na oznaczenie frakcji wymiennej, węglanowej i siarczkowej. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5 w trzech kolejnych etapach ekstrakcji ilość usuniętej rtęci zarówno z próbki A jak i B nie przekroczyła nawet 0,2% wag sorbentu co oznacza, że w badanych układach rtęć występuje w postaci związków trudno rozpuszczalnych. Ponieważ w etapie 3 ekstrakcji, sprzyjającym usunięciu frakcji siarczkowej metali, w badanym

roztworze nie stwierdzono obecności rtęci, to sugeruje, że w badanych układach nie występuje HgS. Następnie pozostały po ekstrakcji materiał węglowy poddano mineralizacji mikrofalowej.

Proces ten przeprowadzono dwutorowo stosując w jednym przypadku jako środowisko reakcji kwas azotowy (V), a w drugim wodę królewską. Jak wskazują wyniki badań oznaczona zawartość rtęci w masie próbki po mineralizacji w środowisku kwasu azotowego (V) jest niższa od rezultatu otrzymanego dla wody królewskiej. Oznacza to, że mineralizacja mikrofalowa w środowisku kwasu azotowego (V) nie daje pełnego rozkładu próbki i przeprowadzenia rtęci do roztworu.. Taki rezultat sugeruje, że w badanych układach rtęć może występować w postaci jodku lub chlorku. Sumaryczna zawartość rtęci w sorbentach wyznaczona na podstawie wyników ekstrakcji i mineralizacji mikrofalowej z udziałem wody królewskiej jest porównywalna z wynikiem uzyskanym dla próbek wyjściowych po mineralizacji w tych samych warunkach i wynosi dla próbki A wynosi 4,56 % wag sorbentu, i próbki B 5,86 % wag.

W trzecim etapie badań przeprowadzono ługowanie rtęci z badanych sorbentów węglowych z wykorzystaniem kwasu azotowego (V) i wody królewskiej w różnych warunkach. Wyniki zamieszczone w tabeli 6 jednoznacznie wskazują, że wymywanie kwasem azotowym niezależnie od temperatury i krotności procesu pozwala jedynie na usunięcie ok. 65 % wag rtęci zarówno z próbki A jak i B. Natomiast usuwanie wodą królewską jest znacznie skuteczniejsze i co ważniejsze już w temp. pokojowej zapewnia usunięcie 96 % rtęci.

## **Posumowanie i wnioski**

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że w badanych sorbentach węglowych rtęć występuje w postaci trudno rozpuszczalnej co oznacza, że odpady te można bezpiecznie poddać zestaleniu np.: na drodze cementacji, a następnie

zdeponować na składowisku odpadów niebezpiecznych. Ponieważ jednak zawartość rtęci w tych układach jest stosunkowo wysoka należałoby rozważyć możliwość odzysku metalu. Jak wskazują wyniki badań prostym i skutecznym sposobem praktycznie całkowitego usunięcia rtęci z tych odpadów jest wielokrotna ekstrakcja wodą królewską na zimno. W dalszym etapie utylizacji metal można z roztworu ekstrakcyjnego wydzielić ilościowo (na drodze strącania), a materiał węglowy zawierający śladowe ilości rtęci poddać stabilizacji i zestaleniu.

---

[5] EPA Regulations on Land Disposal Restriction Appendix IX – Extraction Procedure Toxicity Test Method, 161: 2268 Published by The Bureau of National Affairs, Inc., Washington D.C. 20037, 1991

[6] EPA Regulations on Land Disposal Restriction Appendix II – Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 161: 1877 Published by The Bureau of National Affairs, Inc., Washington D.C. 20037, 1991

[26] Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiewicz Z., *Przygotowanie próbek środowiskowych do analiz*, Warszawa 1995, PWN

[29] Stefanowicz T., Napieralska-Zagozda S., Osińska M., Szwankowski S., *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1994, 1-2, 177

Jeśli potrzebujesz pomocy w napisaniu pracy z zakresu ochrony środowiska, to polecamy serwis [pisanie prac](#) - prace z ekologii i innych kierunków pisane na (prawie) każdy temat.