

„Veszélyes hulladéknak minősülő ipari eredetű porok és más hulladékok veszélyességének megszüntetése, hasznosítási lehetőségeik kidolgozása.”

Dr. Márkus Róbert
Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszék egyetemi adjunktus

Dr. Grega Oszkár
FUROL Kft. ügyvezető igazgató

Célkitűzés

A projekt alapvető célja az ipari hulladékokkal való gazdálkodás területén, az európai uniós stratégiai szabályozásnak megfelelő innovatív hazai hulladékgazdálkodási tevékenység kezdeményezése az ipari hulladékok meghatározott körében.

A környezet- és hulladékgazdálkodási tevékenység európai uniós szabályozási rendszere a hulladékok anyagában történő hasznosítását preferálja, az ártalmatlanítást, lerakást csak másodlagos, szükségyszerű lehetőségként kezeli. Ezeknek a szabályoknak, és ezek eredményeként létrejövő tevékenységeknek Magyarországon is meg kell felelni. Minthogy a projekt a regionalitási elveknek megfelelően az Észak- magyarországi régióra irányul, így a projekt keretében az ebben a régióban keletkező, a régió ipari jellegéből adódó ipari hulladékok EU konform hasznosítási lehetőségeinek innovatív megoldásait, lehetőségeit vizsgáltuk.

A projekt ***általános célja*** azoknak a veszélyesnek minősülő szilárd hulladékok körének a feltárása, amelyek kísérőanyag-tartalmuk kinyerése, és/vagy a veszélyességet okozó tulajdonságuk megszüntetésével környezetbarát terméké alakíthatók.

A projekt ***konkrét célja*** a K+F munkában részt vevő kutatóhelyek és szakemberek eddigi tapasztalataira és felméréseire alapozva az energetikai iparban keletkező pernyék és a kohászati, elsősorban az acélkohászati poroknak az ártalmatlanítása.

A projekt alapvető célja kettős: első fázisban, a projekt keretében olyan műszaki megoldások felkutatása, amelyek a vizsgált hulladékok veszélyességet okozó tulajdonságainak megszüntetését eredményezik, míg a második fázisban a

veszélyességet megszüntető műszaki megoldások eredményeként létrejövő, keletkező termékek hasznosítási, értékesítési lehetőségeinek kidolgozása.

A vizsgálati körbe vont porok és iszapok közül, kémiai összetételükből kiindulva, hasznosítható elemtartalmuk, és környezetre gyakorolt hatásuk alapján a projekt során a következő ipari hulladékok hasznosítási lehetőségeit vizsgáljuk:

- vaskohászati szállóporok,
- vaskohászati iszapok,
- erőműi szilárd égéstermékek,
 - gumitüzelésű erőmű szilárd égésterméke.

Akkreditált mintavétel és elemzés a vizsgálati körbe sorolható hulladékokból

Az előző fejezetben bemutatottak alapján mintavételre e következő anyagokból került sor:

- OAM 2004 Kft. zsákos leválasztó pora
- DAM primer zsákos porleválasztó pora
- Gumierőmű kazánfenék hamu és ciklonpor
- Dunaferri konverteriszap

Az akkreditált mintavételt a FUROL Kft. akkreditált laboratóriuma végezte, az érvényes mintavételi szabvány, illetve az ez alapján készült belső, akkreditált mintavételi utasítás szerint. A mintavételezési eljárások során vett mintákat a FUROL-ANALITIKA laboratórium megfelelően átlagolta, és elvégezte azok kémiai elemzését.

Az analitikai eredmények értékelése

A vizsgált anyagok értékelése mindkét esetben a kémiai összetétel alapján történt, a kétféle célnak megfelelően kialakított, alábbi módszerek szerint:

- értékelés a kémiai összetétel alapján, az anyag feldolgozhatóságának (veszélyelhárítás, hasznosítás) megítélése érdekében
- értékelés az EWC-kódrendszer alapján, az anyag környezeti minősítése céljából, a kémiai biztonsági kártyák (EWC-kódrendszer) alapján

A vizsgált anyagok veszélyességének megítélésére a 44/2000.(XII.27.) EüM rendelet szerinti R és S mondatokat kell meghatároznunk, a hozzájuk tartozó megjegyzésekkel. Az aktuális kísérőelemekre vonatkozó R és S mondatok, továbbá a megjegyzések meghatározása a Nemzetközi Kémiai Biztonsági Kártyák (ICSC) alapján történt.

Összefoglalva az összehasonlító vizsgálatok eredményeit, megállapítható, hogy a vizsgált anyagok 16/2001. (VII. 18.) KöM rendelet alapján az alábbiak szerint sorolhatók be:

- DAM szállópor EWC 10 12 07
- OAM szállópor EWC 10 12 07
- Visontai pernye EWC 10 01 02
- Gumierőmű pernye EWC 19 01 15
- Dunaferri konverteriszap EWC 10 12 02

A szállóporok és iszapok viselkedésének termodinamikai háttere

Az elvégzett termodinamikai számítások egyrészt a vizsgált anyagok (szállóporok, iszapok) létrejötte során lejátszódható kémiai folyamatok feltárására irányultak az ásványi vizsgálatok és azok megkönnyítése érdekében, másrészt a fémkinyerés (Zn-kinyerés) optimális módjának meghatározását lehetővé tevő termodinamikai körülményeknek és azok paraméterértékeinek behatárolása céljából készültek.

A fizikai-kémiai számítások olyan valószínűségi számítások, melyek az adott kémiai reakciók végbemenetelének termodinamikai lehetőségét mutatják meg. A számítások elvégzéséhez minden esetben a valós kémiai összetételből indulunk ki, s az adott körülmények között elképzelhető reakciók lefolyásának valószínűségéből következtetünk a lejátszódó folyamatokra. Ez nagymértékben megkönnyíti az ásványtani (pl. RTG-diffrakció, SEM, mikroszonda) vizsgálatok előkészítését és elvégzését. Az esetek jelentős részében a műszeres elemzések az elméleti számításokat támasztják alá.

A cinkoxidra vonatkozó termodinamikai számítások

A cink a szállóporban nem elemi, hanem az alábbi tulajdonságokkal rendelkező vegyületek formájában jelenik, illetve jelenhet meg:

- ZnO (cinkit): színtelen, kristályos vegyület, hevítés hatására megsárgul, vízben nem, de híg savakban oldódik. Zn-tartalma 80,34%.
- Spinell jellegű (összetett oxidok csoportja: vegyületként, főleg cinkferritekben, azokon belül elsősorban $ZnFe_2O_3$ (Franklinit) alakban,

melynek Zn-tartalma 27,08%. A vasoxidok redukciója, vagy erős bázikus alkotó jelenléte a ZnO-t szabaddá teszi.

- ZnCO₃ (cinkpát): szürke, barna, vagy zöld színű ásvány, mely >130°C-os hőmérsékleten termikusan disszociál, de igen lassú folyamatban. Ezért gyakorlatilag >450-500°C-nál, de CaCO₃ jelenlétében csak >910°C-nálmege végbe a folyamat. Zn-tartalma 52,14%.

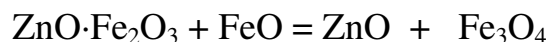
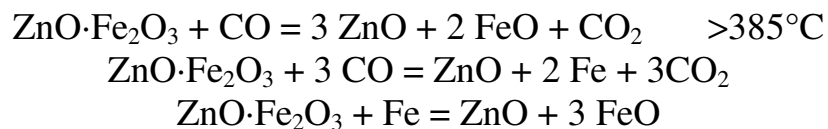
Ismerve a vizsgált porok keletkezésének körülményeit, kristályvíz-tartalommal nem számolhatunk. Tapadó víz század- illetve ezredszázalék mennyiségben képzelhető el, ismerve a minták megjelenési formáját, ez a mennyiség az izzítási veszteség 9,28-10,72 % közötti értékét szem előtt tartva elhanyagolható. A karentartalom 0,4-1,9 % között változik, ennek értéke is jelentősen elmarad az izzítási veszteségtől, mely értékét a minták 1000°C-on 180 percen át történő izzítása utáni tömegveszteségeként határozzuk meg. Így feltételezhető, hogy a porban karbonátok (MeCO₃) vannak jelen. Szakirodalomból ismert tény, hogy a cink hajlamos karbonát (cinkkarbonát) képzésére. Ennek termodinamikai valószínűsége a füstgázrendszerben uralkodó körülmények között igen nagy.

Az acélműi szállóporok termikus, illetve metallurgiai feldolgozása, azaz a cink kinyerése során az alábbi alapfolyamatok játszódnak le:

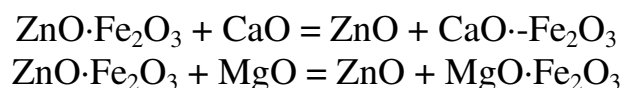
- a vegyileg kötött állapotban lévő ZnO-ok szabaddá tétele
- a szabaddá vált és az eredetileg is szabad állapotban lévő Zn-oxidok redukciója

A kötött Zn-oxidok szabaddá tétele

A cinkferritekből a ZnO-ok, főleg a vasoxidok alább felírt redukciós folyamatának eredményeként válnak szabaddá:

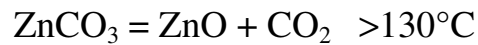


A ZnO-nál erősebb bázikus alkotó (pl. CaO vagy MgO) jelenlétében isszabaddá válik a ZnO, például a



reakciók szerint.

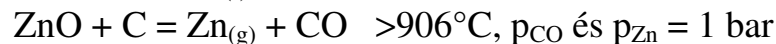
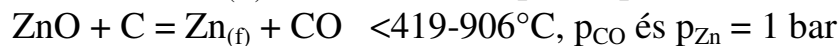
A cinkkarbonátból a ZnO termikus disszociáció révén szabadul a



folyamat értelmében, akár 1300°C-ig is eltartó, kis sebességgel.

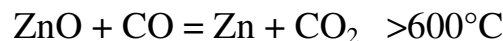
A szabaddá vált, vagy eredetileg is jelen volt ZnO redukciója

A ZnO redukciója C-nal és CO-dal egyaránt végbemegy. A direkt redukció folyamatait –a Zn halmazállapot-változásait figyelembe véve- az alábbi reakcióegyenletek írják le



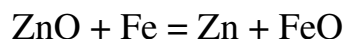
A $\text{Zn}_{(\text{g})}$ és a CO parciális nyomásának csökkenésével a folyamatok kezdő hőmérséklete csökken.

A ZnO indirekt redukciója a



általános reakcióegyenlettel jellemezhető, ahol a képződött Zn folyékony vagy gőz halmazállapotú, a vonatkozó hőmérséklet függvényében.

A ZnO-t a vas is képes redukálni a



reakció szerint.

A redukációs folyamatok során keletkező Zn fémfényű, halvány kékesfehér árnyalatú fém. Atomtömege 65,37, olvadáspontja 419,4°C, forráspontja 906°C. Közöséges hőmérsékleten rideg, 150°C-on kovácsolható, 200°C fölött porrá törhető. Ez utóbbi tulajdonsága segít a –később tárgyalandó zsugorítvány granulometriai osztályozásával elérhető- Zn-dúsítmány előállításában és leválasztásában

Termogravimetriás vizsgálatok

A termodinamikai számítások eredményeit termikus vizsgálatokkal támasztottuk alá. Az első termogravimetriás méréseket a bemutatott különböző származási

helyel és mintavételi idővel jellemzett mintákon, mint kiinduló alapanyagokon végeztük el. Először feltételeztük, hogy mivel ezek porminták, vagy vízzel kezelt szállóporok (iszapok) már a keletkezésük körülményei között ki voltak téve a nagy hőmérséklet hatásának, a vizsgálatok alaphelyzetben nem mutatnak semmit. Feltételezésünkkel szemben a felvételeken, melyek közül egyet az 1. ábrán mutatunk be. A vizsgálat során az ábrából leolvasható tömeg és hőmérsékletváltozásokat észleltünk.

A vizsgálatok három különböző feltételrendszerben folytak le:

- izzítás atmoszferikus levegő jelenlétében 1166°C-os hőmérsékletig, 19,37%-os tömegcsökkenést tapasztalva;
- izzítás 10% karbon és levegő jelenlétében, ahol a C 280-720°C közötti hőmérséklettartományban –főleg a levegő, részben pedig a ZnO oxigéntartalmával- teljesen elég, majd 720-1300°C között további tömegcsökkenés keletkezik;
- izzítás 10% karbon és védőgáz jelenlétében, amikor 900-1300°C között mutatkozik jelentős tömegcsökkenés, minden bizonnyal a ZnO-redukció bizonyos mértékét és a termikus disszociációt is érzékeltetve.



1. OAM szállópor levegőn izzítva

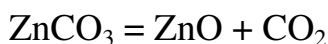
A termikus vizsgálatokat változó körülmények között több összefüggésben vizsgáltuk, az eredmények az 1. táblázatban láthatók:

1. táblázat A reakciók jellemző hőmérséklete és tömegváltozása

Vizsgálati mód	A folyamat			
	kezdő hőmérséklete, °C	vég hőmérséklete, °C	tömegváltozása	
			mg	%
OAM_levegő	31	661	8,63	1,06
	661	1166	100,15	12,31
OAM+10%C+levegő	28	280	5,09	1,05
	280	730	46,27	9,58
	730	1202	50,15	10,38
	1202	1266	5,49	1,14
OAM+10%C+argon	29,4	226	2,14	0,38
	226	490	2,55	0,45
	490	910	32,37	5,72
	910	952	9,92	1,75
	952	981	9,61	1,70
	981	1020	17,67	3,12
	1020	1077	50,64	8,84
	1077	1200	35,10	6,21

A táblázat harmadik vizsgálati módjában, ahol oxidáló hatású levegő nem volt a rendszerben, a jelen lévő karbon, a vizsgált 29,4-1200°C-os hőmérséklettartományban 28,17%-os tömegcsökkenést (oxigén- és karbonmennyiség) produkált redukció révén, ami nagyobb, mint a levegő kizárása nélkül végrehajtott második vizsgálati módban, gyakorlatilag azonos hőmérséklettartományban (28-1202°C) elért 21,01%-os tömegcsökkenés.

Mint ahogy a tömegcsökkenés levegő jelenlétében is (kisebb mértékben) tapasztalható volt, sőt ~1100-600°C közötti hőmérsékleten, mindhárom vizsgálati módban (az elsőben redukáló szer nem volt), olyan kiugró anyag-tömeg-csökkenés is jelentkezett, amely a ZnO redukciójától valószínűleg független, így az minden bizonnyal a –nagyon kis sebességgel lejátszódó– cinkkarbonát



reakció szerinti termikus disszociáció következménye.

Összegezve a termodinamikai számítások, és a redukciós vizsgálatok eredményeit, a vizsgálatokat a többi anyagfajtára is kiterjesztve megállapítható, hogy a redukció redukáló szer hozzáadásával akár levegő jelenlétében is lejátszódik, azonban a hőmérsékletnek minden esetben 1100 °C fölött kell lennie. Ezek a megállapítások nagyon fontosak a kiválasztandó feldolgozási technológia szempontjából.

Összegezve a termodinamikai számítások, és a redukciós vizsgálatok eredményeit, a vizsgálatokat a többi anyagfajtára is kiterjesztve megállapítható, hogy a redukció redukáló szer hozzáadásával akár levegő jelenlétében is lejátszódik, azonban a hőmérsékletnek minden esetben 1100°C fölött kell lennie. Ezek a megállapítások nagyon fontosak a kiválasztandó feldolgozási technológia szempontjából.

A rendelkezésre álló hasznosítandó anyagok fajtái, mennyisége:

A 2. táblázatban bemutatjuk a vizsgálati körbe vont, a célkitűzés szempontjából releváns anyagok képződő mennyiségét, és cinktartalmát.

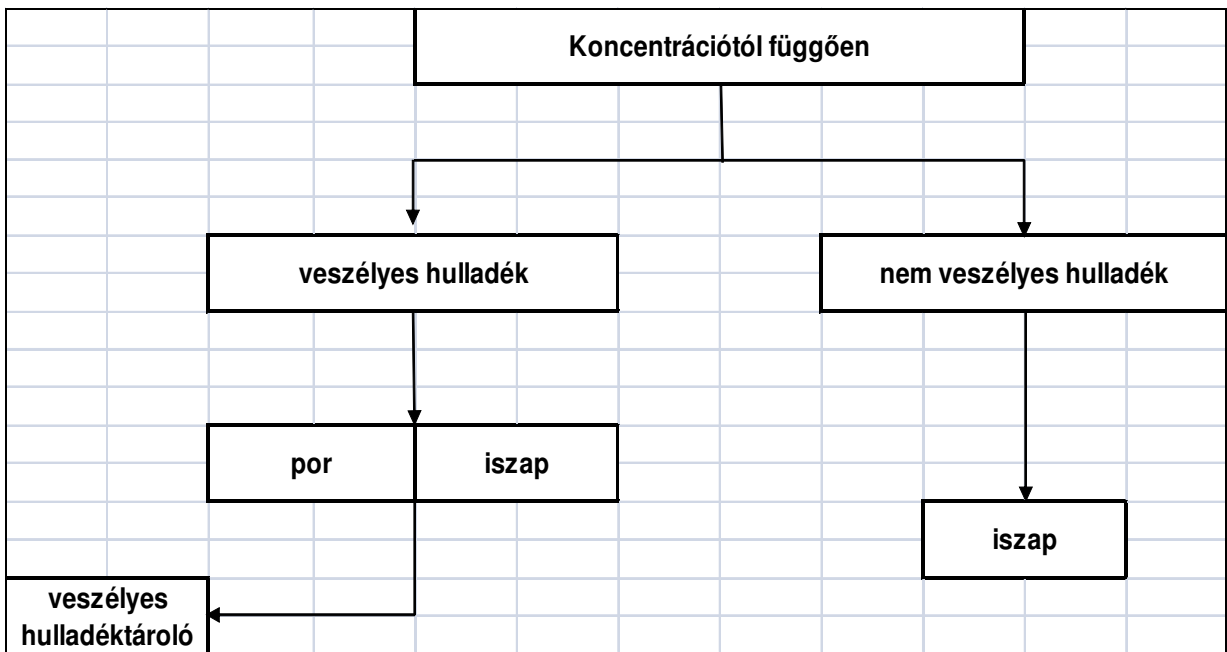
2. táblázat Hulladékok mennyisége, cinktartalma

anyagfajta	Zn konc, %		mennyiség t/év	Zn mennyiség t/év, max.
	min.	max.		
Konverter iszap	0,67	3,95	30 000	1185
Körte iszap	0,40	32,87	4 000	1315
Körte iszap zsug.	0,24	1,28	35 000	45
ÓAM szállópor	12,48	39,58	4 800	1900
DAM szállópor	10,79		3 000	324
Polgár Szállópor	37,20	45,00	2 500	1125
összesen	3,7	7,94	79 300	2934/6296

A 2. táblázatból kitűnik, hogy évente mintegy 80 000 tonna olyan hulladék képződik, amelyek cinktartalmuk alapján potenciálisan hasznosíthatóak. Ugyanakkor az is látszik, hogy a cinktartalom anyagfajtákon belül is, a különféle anyagok összehasonlításában pedig főképpen, igen széles határok között változik.

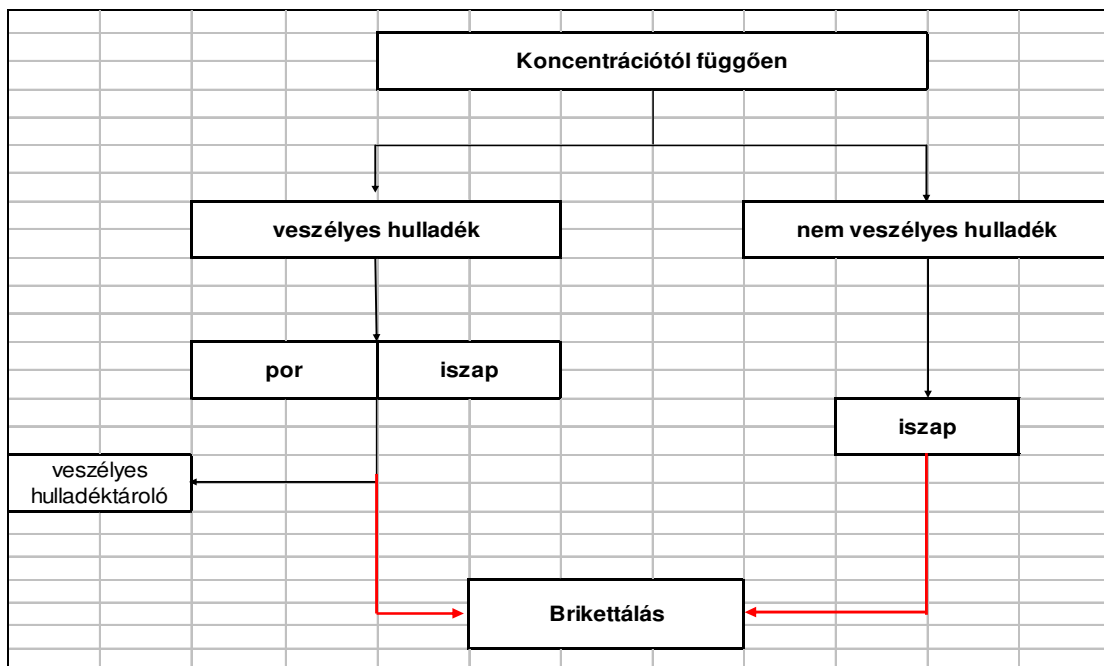
A hasznosítás technológiai lehetőségei:

Ez a megállapítás azt igényelte, hogy a projekt során olyan hasznosítási megoldási lehetőségeket vizsgáljunk, amely, vagy amelyek minden anyag esetében eredményesek lehetnek, illetve anyagfajtánként más-más megoldást kell keresnünk. E gondolatmenet szerint végeztük a kiterjedt vizsgálatokat részben laboratóriumi, pilot kísérletekkel, illetve működő technológiák sajátosságainak az elemzésével. A munka eredményeként adódó lehetőségeket az alábbi folyamatábrákon mutatjuk be, a jelenlegi hazai helyzet tükrében.



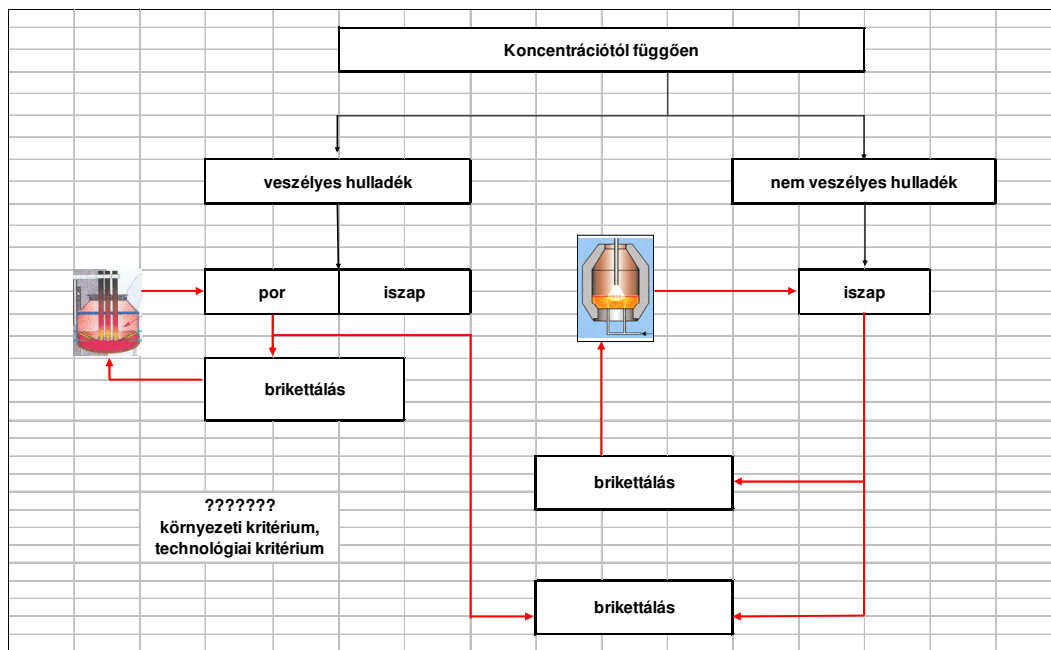
2. ábra Vaskohászati porok, iszapok hasznosításának jelenlegi hazai helyzete

A 2. ábrán a jelenlegi hazai helyzet azt mutatja, hogy a vizsgált hulladékokkal gyakorlatilag nem történik semmi, csak az EU által legkevésbé preferált lerakás történik.



3. ábra Kezelés brikettálással

A vizsgált hulladékok halmazállapot szempontjából két csoportba sorolhatók. A vizes porkezelés eredményeként képződő iszap, illetve a többi iszap víztartalma 30 % közelében jelölhető meg, míg a szárazan leválasztott porok lényegében csak a környezeti nedvességet tartalmazzák. A kétféle anyag ésszerű elegyítése nedvesség- és cinktartalom szempontjából jól brikettálható anyagot eredményez. A brikettálási technológiával jól kezelhető, szállítható, visszajártható értékesíthető termékhez jutunk (4. ábra).



4. ábra Hulladékbrikett visszajáratása az acélgéártási technológiába.

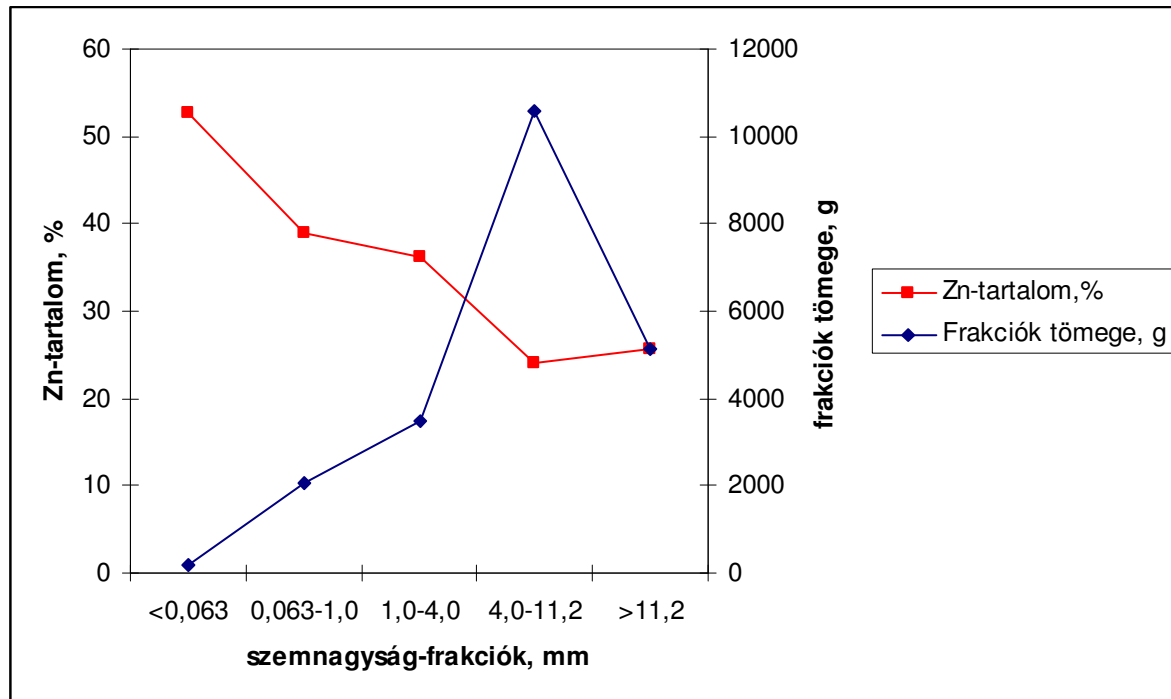
A brikettálással párhuzamosan a pelletezés, és a pelletek tovább-feldolgozási lehetősége is felvetető. Ezzel kapcsolatban laboratóriumi és pilot kísérleteket is végeztünk, melynek során a pellet-előállítás paramétereinek meghatározásán túl azok zsugorítását is elvégeztük, a zsugorítási paraméterek optimalizálásával. E technológiai vertikális kísérletsorozat eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. (A kiindulási nyers elegy összesen 34,5 kg volt.)

3. táblázat Pelletezési, zsugorítási vizsgálatok eredményei

Pelletezési, zsugorítási vizsgálatok			
frakciók, mm	Zn tartalom, %	frakciók tömege, g	Zn számolt tömege
11,2	25,62	5109	1308,93
4,0-11,2	24,07	10599	2551,1793
1,0-4,0	36,18	3476	1257,62
0,063-1,0	38,99	2069	806,7
0,063	52,74	185	97,57
összesen	355,9947275	21438	6021,9993
kiindulási betétben lévő Zn,	25,62	9190	100%
zsugorítványban lévő Zn,g		6022	65,52%
füstgázzal távozó Zn,g		3168	34,48%

A 3. táblázatból kétirányú következtetés vonható le:

- A kész zsugorítvány egyes frakcióinak cinktartalma eltér egymástól, azonban az eltérés szignifikáns, mivel a szemcseméret csökkenésével növekszik a cinktartalom (5. ábra).



5. ábra A zsugorítvány szitafrakcióinak mennyisége és cinktartalma

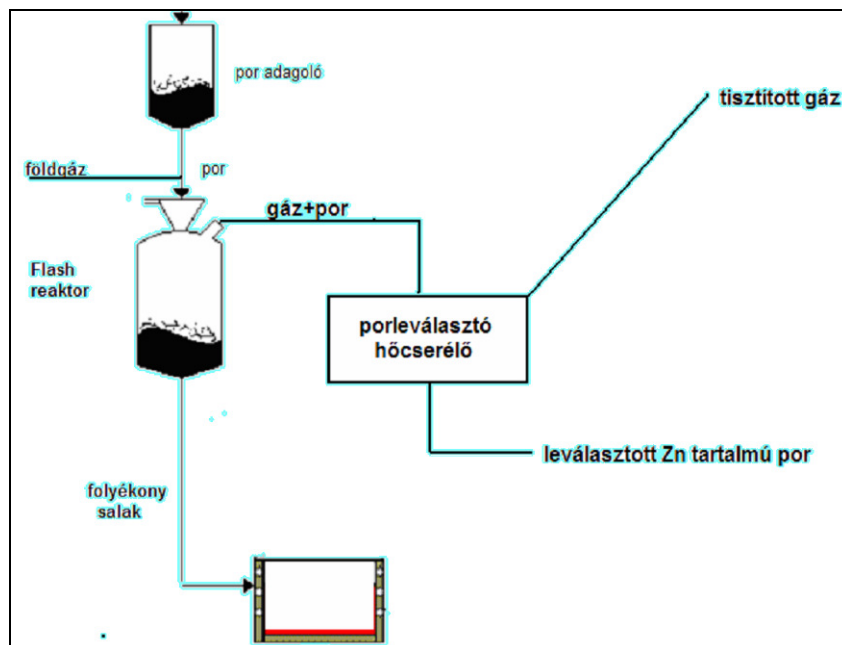
A 3. táblázat és az 5. ábra egyértelműen mutatja, hogy a Zn-dúsulás mértékének jelentős ugrása következik be kisebb, azaz a 0-4 mm-es frakciókban.

Abból fakadóan, hogy a nagyobb Zn-tartalmú frakcióhányad tömegaránya –az eddig elért eredmények szerint- a frakciók szemnagyságának csökkenésével (azaz Zn-tartalmának növekedésével) jelentősen csökken, az agglomerált (dúsított) Zn-mennyiség viszonylag kevés. A metallurgiai gazdaságosan feldolgozható frakciók (jelen esetben valószínűleg 0-4 mm szemnagyságtartomány) összességében csak 26,73%-os feldolgozást és a teljes cink mennyiségének csupán 35,9%-nyi kinyerhetőségét teszi lehetővé. A frakciótömegek szemnagyság szerinti változása azért került ábrázolásra az 5. ábrán, hogy a kutatómunka eddigi eredményei alapján szemléltesse és igazolja az előbbi megállapítást és felvillantsa a további vizsgálatok újabb eredményeinek lehetőségét és jelentőségét.

- Az eredmény és a megállapítás a technológiai lehetőséget is magában rejti; a kész zsugorítvány osztályozásával növelt cinktartalmú termék állítható elő. A kis cinktartalmú frakciók visszajárthatók, vagy ágyazóanyagként használhatók a zsugorítási folyamatban.
- A mérlegeredményből megállapítható, hogy a nyers elegy 34 %-a a füstgázzal távozik. Ebből következik, hogy megfelelően szelektív porleválasztó berendezés alkalmazásával a zsugorítóműi füstgázból nagy cinkkoncentrációjú termék nyerhető.

Az eddig bemutatott technológiai változatok a porok és iszapok együttes, és külön-külön kezelésére is alkalmasak. A következőkben kizárólag a porok kezelésére szolgáló reménybeli módszert mutatunk be.

A projekt megvalósítása során felvettük a kapcsolatot a leobeni Montanuniversität Ipari Környezettechnológiai Intézetével, és a Fémkohászattani Intézettel. E két szervezet az osztrák acélipari vállalkozások megbízásából fejlesztette ki az ún. FLASH reaktort, amely a vaskohászati, nagy cinktartalmú porok feldolgozására alkalmas. A berendezés jelenleg pilot méretben működik, és a száraz porok cinktartalmának a koncentrálására szolgál. A technológia működésének elvi vázlatát a 6. ábrán mutatjuk be, a berendezés kialakítása a 6...10 ábrákon látható.



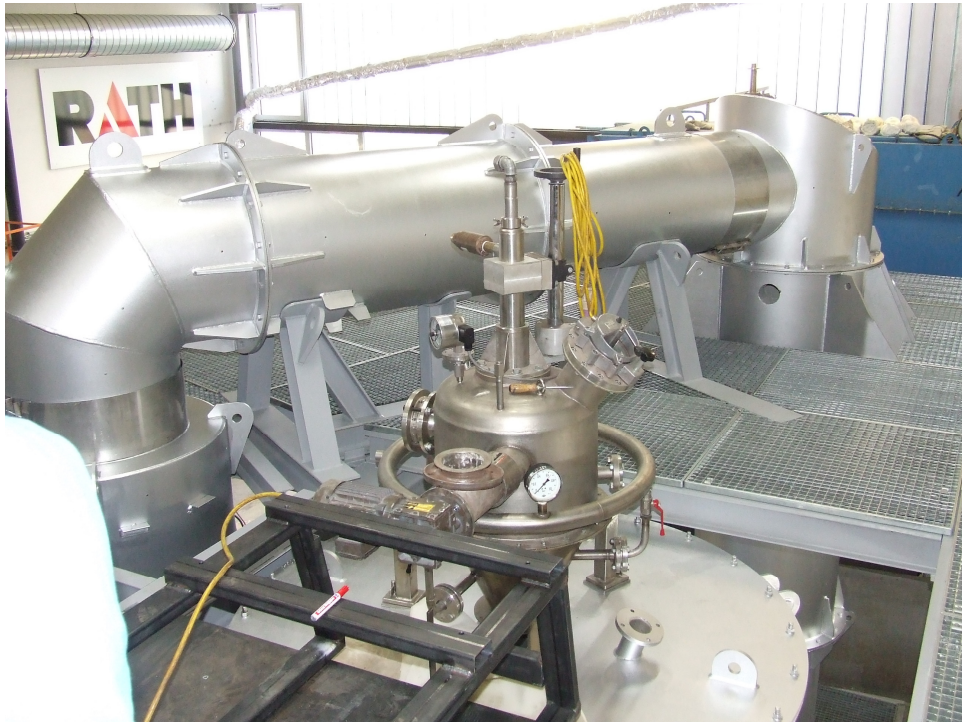
6. ábra Cinkkoncentráció növelés Flash reaktossal



7. ábra A FLASH reaktor távlati képe



8. ábra A fluidizációt szolgáló injektorfej



9. ábra Gázvezeték a kondenzátorba



10. ábra Projektmegbeszélés az osztrák professzorokkal, és a munkában közreműködő miskolci doktoranduszokkal

A projekt köztes, és végleges eredményeit számos hazai és külföldi szakmai fórumon ismertettük, az osztrák egyetemen kívül kapcsolatba léptünk egy német ipari hasznosító vállalkozással is.

Fontos lenne a zsugorítási folyamat vizsgálatait az eddig megismert összefüggések oksági kapcsolatrendszerének behatóbb feltárására kiterjeszteni annak érdekében, hogy

- nagyobb cinkkoncentráció-különbségek alakuljanak ki a szemnagyságok függvényében
- a legnagyobb Zn-koncentrációjú szemnagysághfrakció részesedése minél nagyobb legyen
- a Zn-tartalom minél nagyobb hányada a zsugorítványban, azaz minél kisebb hányada a zsugorítás füstgázában dúsuljon.

Úgy képzeljük, hogy a projekt elmozdulást jelent a vizsgált hulladékok kezelési és hasznosítási módszereiben az uniós szemlélet irányába, és a szakmai közvéleményt is ebbe az irányba hangolta. A jövő fontos disszeminációs feladata a laikus környezetet is meggyőzni a hulladékhasznosítási projektben bemutatott filozófia helyességéről és fontosságáról.