

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie wpływu czasu składowania hałd szlamu z mokrego oczyszczania spalin z pieców hutniczych, na zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich

Assessment of impact of storage time of sludge heaps from wet treatment of flue gases from metallurgical furnaces, on the content of selected heavy metal elements

Karolina Czekaj, Natalia Klaper, Tomasz Kozieł

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy dokonano analizy wpływu czasu składowania hałd na zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich. Badanym materiałem były dwie hałdy szlamów i osadów pofiltracyjnych z oczyszczania gazów odlotowych, które różniły się czasem składowania. Analizowano je pod kątem wilgotności oraz zawartości cynku, manganu i chromu wykorzystując metodę absorpcyjnej spektroskopii atomowej. Hałda "Dąbrowa Stara", która pochodzi z przełomu roku 2020/2021 wykazała wilgotność na poziomie 39%. Natomiast hałda "Dąbrowa Nowa" została dostarczona we wrześniu 2021 r. i charakteryzowała się wilgotnością 47%. Otrzymane zawartości wody w próbkach zgadzają się z przedziałem otrzymanym przez firmę dla tego rodzaju surowca (30-50%). Badanie zawartości metali ciężkich wykazało największe stężenie cynku ze wszystkich oznaczanych pierwiastków, wyniosło ono dla próbki „Dąbrowa Stara” 17119 [µg/g], a dla próbki „Dąbrowa Nowa” 20385 [µg/g]. Najmniejszą ilość w badanych materiałach stanowił chrom, którego zawartość była nieznaczna. Dla próbki „Dąbrowa Stara” wartość oznaczonego stężenia wyniosła 127 [µg/g], a dla „Dąbrowa Nowa” 150 [µg/g]. Wykazano, że hałda "Dąbrowa Nowa" jest bardziej bogata w cynk, chrom i mangan niż hałda "Dąbrowa Stara". Różnice w zawartościach wykrywanych składników mogły być efektem wymywania ich np. poprzez opady deszczu co było spowodowane różnym czasem składowania obu hałd.

ABSTRACT: In this publication, the effect of heap storage time on the content of the selected heavy metals was analysed. Two heaps of sludges and filter sludges from waste gas treatment, which differed in storage time, constituted the studied material. They were analyzed for moisture content and zinc, manganese and chromium concentrations using atomic absorption spectroscopy. „Dąbrowa Stara” heap, which dates back to the turn of 2020/2021, showed moisture content of 39%. The „Dąbrowa Nowa” heap, on the other hand, was delivered in September 2021 and had a moisture content of 47%. The obtained water contents in the samples agreed with the range obtained by the company for this type of raw material (30- 50%). The analysis of heavy metal contents showed the highest concentration of zinc of all determined elements, which was 17119 [µg/g] for the sample "Dąbrowa Stara" and 20385 [µg/g] for the sample "Dąbrowa Nowa". Chromium was the least abundant in the studied materials and its content was insignificant. For the sample "Dąbrowa Stara" the value of determined concentration was 127 [µg/g], and for "Dąbrowa Nowa" 150 [µg/g]. It was shown that the „Dąbrowa Nowa” is richer in zinc, chromium and manganese than the „Dąbrowa Stara”. The differences in the contents of the detected components could be the effect of their leaching e.g. by rainfall, which was caused by the different time of storage of the two heaps.

Słowa kluczowe: hałda, absorpcyjna spektroskopia atomowa, cynk, mangan, chrom

1. Wstęp

1.1. Metody oczyszczania spalin

Spalanie odpadów to jeden ze sposobów utylizacji odpadów. Termiczna utylizacja pozwala na zmniejszenie ilości odpadów oraz na przetworzenie energii chemicznej znajdującej się w nich. W trakcie spalania uwalniane są substancje szkodliwe zarówno dla człowieka jak i dla środowiska. Z tego też względu potrzebne jest oczyszczanie spalin mające na celu zredukowanie związków wielkocząsteczkowych. Jedną z metod oczyszczania jest oczyszczanie na mokro polegające na łączeniu odpylonych gazów w dwustopniowym adsorberze natryskowym lub z wypełnieniem. W wyniku oczyszczenia otrzymuje się pyły oraz ścieki, które następnie zagospodarowuje się lub poddaje kolejnym etapom oczyszczania [1].

1.2. Występowanie chromu, cynku i manganu w środowisku

1.2.1. Chrom

Chrom to jeden z pierwiastków nie występujących w przyrodzie w formie elementarnej. W skorupie ziemskiej można go znaleźć w postaci minerałów chromitu i krokoitu. Zastosowanie chromu jest bardzo szerokie, ze względu na swoje właściwości dekoracyjne oraz antykorozyjne. Wykorzystuje się go m.in. w przemyśle chemicznym, samochodowym czy hutnictwie.

W środowisku naturalnym chrom występuje na kilku stopniach utlenienia od 1-6. Związku chromu na I, IV oraz V stopniu utlenienia są nietrwałe i występują tylko w postaci stałej. Z kolei roztwory chromu (III) i (VI) mają bardzo intensywne barwy, co wykorzystywane jest w fotochemii i technikach kolorymetrycznych. Chrom trójwartościowy wpływa na prawidłowe funkcjonowanie organizmów żywych. Ponadto wspomaga przemianę materii oraz metabolizm lipidów i cholesterolu. Z kolei sześciowartościowy chrom jest silnie trujący i posiada właściwości rakotwórcze. Przyczynia się więc do powstawania różnych alergii i chorób skóry, a także do problemów z układem oddechowym, krążenia czy nerwowym [2].

1.2.2. Cynk

Cynk jest jednym z mikroelementów występujący w glebie w postaci blendy cynkowej oraz smitsonitu. W produktach żywnościowych duże ilości cynku występują w ostrygach, rybach oraz kaszach. Najważniejsze zastosowanie technologiczne cynku to pokrycie blach stalowych w celu zabezpieczenia ich przed korozją. Dodatkowo stanowi on składnik wielu stopów np. mosiądzu, tombaku oraz znanu.

Obecność cynku w organizmach żywych jest niezbędna do prawidłowego ich funkcjonowania. Niedobór tego pierwiastka powoduje niedokrwistość, spowolnienie tempa wzrostu czy też wady wrodzone. Natomiast u roślin prowadzi do chlorozy, niskich plonów oraz karlenia liści. Z kolei nadmiar tego mikroelementu również szkodzi organizmom roślinnym i zwierzęcym. Powoduje ograniczenie nityfikacji oraz zahamowuje procesy mikrobiologiczne [3].

1.2.3. Mangan

Mangan jest pierwiastkiem występującym w znacznych ilościach w skorupie ziemskiej i stanowi 10 miejsce pod względem rozpowszechnienia. Nie występuje samodzielnie w postaci elementarnej, natomiast można go znaleźć w wielu minerałach takich jak piroluzyt, manganit, rodonit. Związki manganu posiadają szerokie zastosowanie. Tlenek manganu (II) jest

powszechnie wykorzystywany do produkcji baterii z suchymi ogniwami, zapalek lub porcelany. Z kolei związki nadmanganianu posiadają właściwości dezynfekujące i przeciugrzybiczne.

W organizmie człowieka mangan występuje w śladowych ilościach. Jednak pełni on bardzo ważne role, gdyż odpowiada za utrzymanie dobrej kondycji kości, mięśni czy stawów. W organizmach roślinnych ze względu na swoje kompleksotwórcze właściwości jony manganu pełnią funkcję utleniaczy, bądź reduktorów w procesach metabolicznych. Dodatkowo pierwiastek ten odgrywa ważną rolę w systemach biologicznych, jest więc niezbędny do prawidłowego rozwoju oraz funkcjonowania organizmów roślinnych i zwierzęcych [4].

1.3. Metoda ASA

Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) jest jedną z najczęściej stosowanych w analizie śladowej metod instrumentalnych chemii analitycznej. [5] Pozwala ona na oznaczenie śladowych zawartości pierwiastków chemicznych najczęściej w próbkach ciekłych, ale również w stałych i gazowych. Pomiar oparty jest na zjawisku absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy będące w stanie podstawowym [6]. Informację o stężeniu danego pierwiastka w próbce uzyskuje się mierząc osłabienie natężenia promieniowania następującego na skutek absorpcji przez jego atomy.

Układ pomiarowy metody ASA składa się z [5]:

- Źródła promieniowania,
- Atomizera,
- Monochromatora,
- Detektora,
- Przetwornika sygnału.

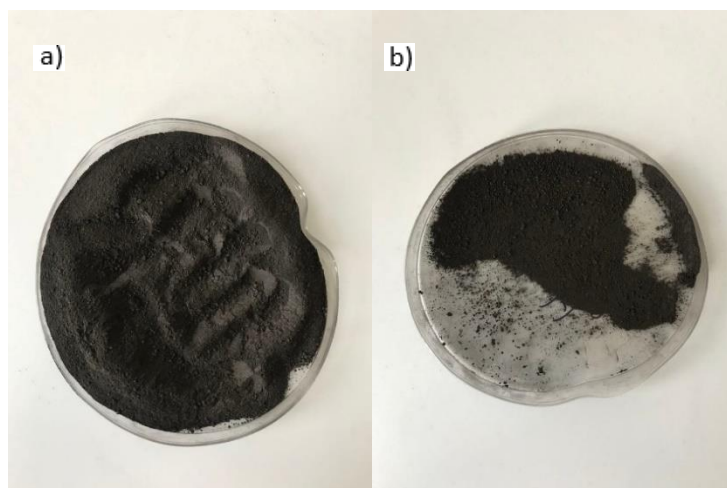
2. Metodyka i wyniki pomiarów

2.1. Charakterystyka materiałów

Dnia 12.10.2021 udano się do zakładu odzysku surowców i sprzedaży kruszyw żuźlowych oraz żuźlowo – szamotowych, znajdującego się na południu Polski celem pobrania próbek do analizy. Pobrano próbki pochodzące z dwóch hałd. Obie hałdy stanowiły pyły pochodzące z mokrego oczyszczania spalin po konwertowni. Hałdy te różnią się od siebie czasem i sposobem składowania. „Stara Dąbrowa” to pyły pochodzące z przełomu roku 2020 / 2021, natomiast „Nowa Dąbrowa” pochodzi ze września 2021r. Pobrane próbki poddano analizie w laboratorium Katedry Chemii Analitycznej i Biochemii AGH.

2.2. Przygotowanie próbek

Dostarczony do laboratorium materiał należało w pierwszej kolejności wysuszyć. Suszenie przeprowadzono w suszarce laboratoryjnej przez około 7 dni. Z różnicy mas przed oraz po suszeniu wyznaczono wilgotność próbek. Drugim krokiem było przesianie badanych materiałów na sitach o różnych wielkościach oczek, w celu odrzucenia frakcji nie nadającej się do badania. Następnie otrzymane próbki utarto w moździerz ceramiczny do uzyskania jednolitego proszku (**Rysunek 1**). Próbki umieszczono w czterech odpowiednio podpisanych pojemnikach (**Rysunek 2**).



Rysunek 1. Próbkki utarte w móżdziejzu do jednolitego proszku a) Stara Dąbrowa, b) Nowa Dąbrowa.



Rysunek 2. Otrzymane 4 próbki kolejno: Dąbrowa Stara 1, Dąbrowa Stara 2, Dąbrowa Nowa 1, Dąbrowa Nowa 2.

Kolejnym etapem było odważenie po dwie próby każdego badanego materiału po 0.1 g i umieszczenie ich w parownicach. Otrzymano cztery próbki, które oznaczono w następujący sposób: X1, X2 – „Dąbrowa Stara”; Y1, Y2 – „Dąbrowa Nowa”. Kolejno rozpoczęto ługowanie, czyli proces wmywania niektórych składników mineralnych. Do każdej próbki dodano 3 ml HCl oraz 1 ml HNO₃, a następnie przykryto parownice szkiełkami zegarkowymi. Ługowanie trwało 30 minut, a próbki mieszano co jakiś czas. Następnym etapem było przesączanie roztworów na sączkach miękkich. Sączki przepłukiwano wodą destylowaną, a po zakończeniu procesu sączenia kolby uzupełniono nią do kreski. Tak otrzymane roztwory poddano analizie techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

2.3. Wyznaczenie zawartości wilgoci w badanych próbkach

Na podstawie znajomości mas próbek przed i po procesie suszenia obliczono wilgotność względną ze wzoru:

$$W = \frac{m_w}{m_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

Gdzie:

W – wilgotność próbki

m_w – masa wody zawartej w próbce

m_0 – masa substancji przed procesem suszenia

Zestawienie wyników przedstawiono w **Tabeli 1**.

Tabela 1. Zestawienie mas próbek wilgotnych oraz suchych, a także wody zawartej w badanych hałd oraz wyliczonej zawartości wilgotności.

Nazwa próbki	Masa próbki wilgotnej [g]	Masa próbki suchej [g]	Masa wody [g]	Wilgotność [%]
Dąbrowa Stara	115.93	82.97	32.96	39.00
Dąbrowa Nowa	190.82	129.71	61.11	47.11

Uzyskane wartości wilgotności dla próbek szlamów mieszczą się w granicy zdefiniowanej przez firmę dla tego rodzaju surowca (30-50%) i wynoszą odpowiednio 39% dla próbki z hałdy „Dąbrowa Stara” i 47% dla próbki z hałdy „Dąbrowa Nowa”. Należy zwrócić uwagę na to, że w dniu pobierania próbek występowały obfite opady atmosferyczne, co mogło znacząco wpłynąć na zawartość wody w pobranych próbkach. Po porównaniu ze sobą uzyskanych wartości wilgotności stwierdzono, że hałdę „Dąbrowa Nowa” cechuje większa wilgotność niż hałdę „Dąbrowa Stara”.

2.4. Pomiar metodą ASA

Pomiary wykonano na spektrometrze firmy Perkin Elmer, model 3110. Oznaczenie wykonano przy pomocy techniki płomieniowej. Zastosowano palnik powietrzno – acetylenowy i lampę HCl, w której katoda jest wykonana z pierwiastka, który chcemy oznaczyć tj. cynku, manganu lub chromu.

2.4.1. Sprzęt i aparatura

- kolby miarowe o pojemności 10 i 5 ml,
- pipety atomatyczne,
- tryskawka,
- spektrofotometr absorpcji atomowej, firmy Perkin Elmer, model 3110
- atomizer płomieniowy acetylen- powietrze,
- lampy jednopierwiastkowe HCl

2.4.2. Odczynniki

- woda redestylowana,
- wzorce cynku o stężeniach 0.25, 0.5, 0.75 mg/L,
- wzorce manganu o stężeniach 0.25, 0.5, 1, 2 mg/L,
- wzorce chromu o stężeniach 1, 2, 3, 4 mg/L

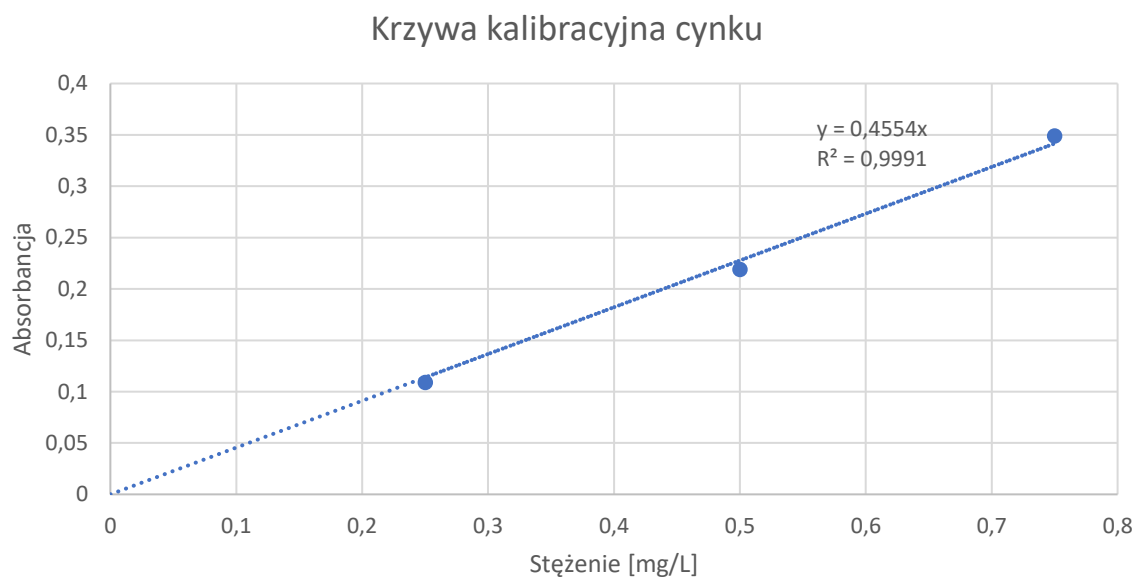
2.4.3. Oznaczenie cynku

Aby uzyskać odpowiednie wyniki próbkę rozcieńczono 100-krotnie. Parametry prowadzenia pomiaru (**Tabela 2.**).

Tabela 2. Parametry prowadzenia pomiaru przy oznaczaniu cynku.

Długość fali [nm]	213.9
Szerokość szczeliny [nm]	0.70

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 0.25, 0.5, 0.75 mg/L sporządzono krzywą kalibracji (**Rysunek 3.**).



Rysunek 3. Krzywa kalibracyjna cynku.

Po skalibrowaniu metody przystąpiono do pomiarów próbek. Uzyskane wartości wraz ze względnym odchyleniem standardowym zamieszczono w **Tabeli 3.**

Tabela 3. Oznaczone stężenia cynku w badanych próbkach.

Nazwa próbki	Stężenie [$\mu\text{g/g}$]	RSD [%]
Dąbrowa Stara 1	16982 ± 124	0.7
Dąbrowa Stara 2	17255 ± 71	0.4
Dąbrowa Nowa 1	19430 ± 205	1.1
Dąbrowa Nowa 2	21340 ± 209	1.0

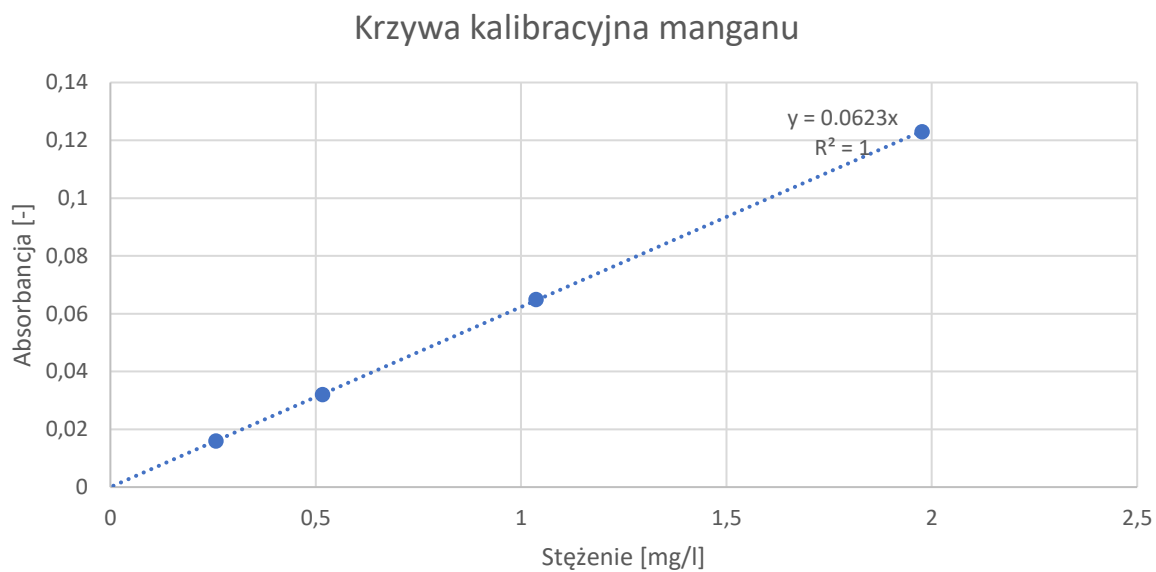
2.4.4. Oznaczenie manganu

Aby uzyskać odpowiednie wyniki próbkę rozcieńczono 5-krotnie. Parametry prowadzenia pomiaru (**Tabela 4.**)

Tabela 4. Parametry prowadzenia pomiaru przy oznaczaniu manganu.

Długość fali [nm]	279.5
Szerokość szczeliny [nm]	0.20

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 0.25, 0.5, 1, 2 mg/L sporządzono krzywą kalibracji (**Rysunek 4.**).

**Rysunek 4.** Krzywa kalibracyjna manganu.

Po skalibrowaniu metody przystąpiono do pomiarów próbek. Uzyskane wartości wraz ze względnym odchyleniem standardowym zamieszczono w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Oznaczone stężenia cynku w badanych próbkach.

Nazwa próbki	Stężenie [$\mu\text{g/g}$]	RSD [%]
Dąbrowa Stara 1	1947 ± 14	0.7
Dąbrowa Stara 2	1927 ± 4	0.2
Dąbrowa Nowa 1	2501 ± 13	0.5
Dąbrowa Nowa 2	2432 ± 19	0.8

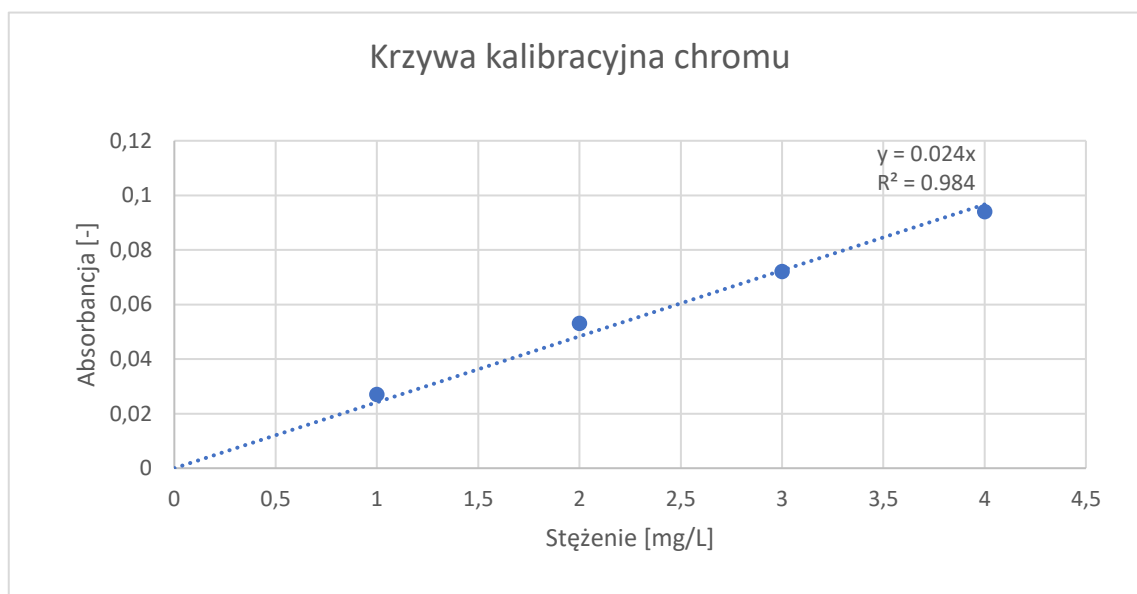
2.4.5. Oznaczenie chromu

Parametry prowadzenia pomiaru (**Tabela 6**).

Tabela 6. Parametry prowadzenia pomiaru przy oznaczaniu manganu.

Długość fali [nm]	357.9
Szerokość szczeliny [nm]	0.70

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 1, 2, 3, 4 [mg/L] sporządzono krzywą kalibracji (**Rysunek 5**).



Rysunek 5. Krzywa kalibracyjna chromu.

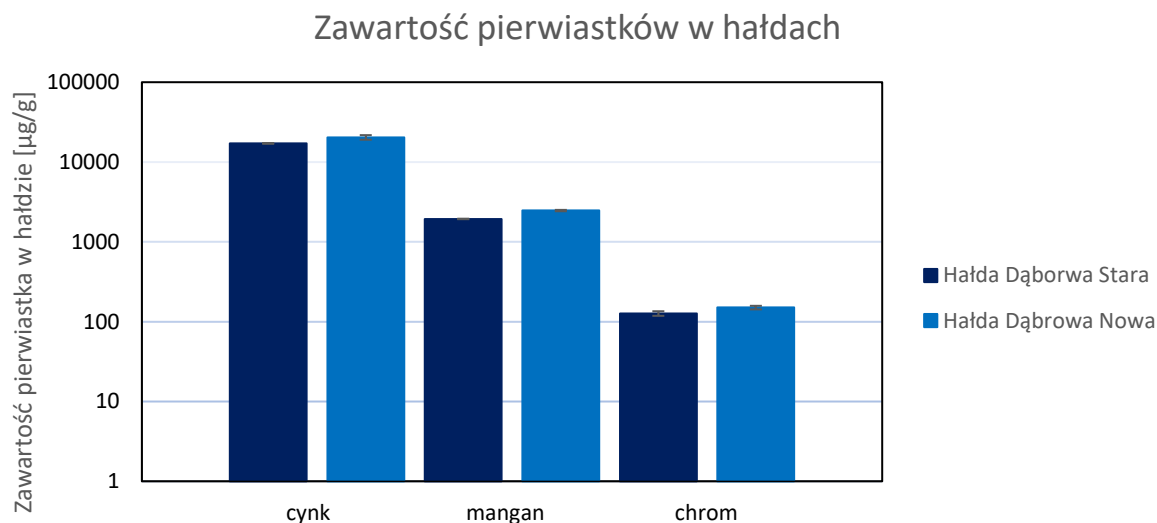
Po skalibrowaniu metody przystąpiono do pomiarów próbek. Uzyskane wartości wraz ze względnym odchyleniem standardowym zamieszczono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Oznaczone stężenia cynku w badanych próbkach.

Nazwa próbki	Stężenie [$\mu\text{g/g}$]	RSD [%]
Dąbrowa Stara 1	132.7 ± 6.5	4.9
Dąbrowa Stara 2	120.8 ± 0.4	0.3
Dąbrowa Nowa 1	144.8 ± 2.2	1.5
Dąbrowa Nowa 2	155.8 ± 3.8	2.4

3. Wnioski

W celu określenia wpływu czasu składowania hałd na zawartość pierwiastków grup metali przejściowych średnie zawartości oznaczanych pierwiastków w próbkach każdej z hałd naniesiono na **Rysunek 6**.



Rysunek 6. Średnie stężenia pierwiastków w próbkach pochodzących z badanych hałd.

W przypadku obu próbek zawartość cynku była największa ze wszystkich oznaczanych pierwiastków i wyniosła dla próbki „Dąbrowa Stara” 17119 $\mu\text{g/g}$, a dla próbki „Dąbrowa Nowa” 20385 $\mu\text{g/g}$. Natomiast zawartość chromu była w nich nieznaczna. Dla próbki „Dąbrowa Stara” wartość oznaczonego stężenia wyniosła 127 $\mu\text{g/g}$, a dla „Dąbrowa Nowa” 150 $\mu\text{g/g}$. Wykazano, że hałda „Dąbrowa Nowa” jest bardziej bogata w cynk, chrom i mangan niż hałda „Dąbrowa Stara”. Mniejsza zawartość wykrywanych pierwiastków w pierwszej z hałd mogła być spowodowana wymyciem ich przez opady deszczu, gdyż była ona składowana dłużej.

4. Podsumowanie

Dzięki badaniom przeprowadzonym w niniejszej publikacji dowiedziono, że czas składowania wpływa na zawartość chromu, cynku i manganu w hałdach szlamu z mokrego oczyszczania spalin z pieców hutniczych. Hałda „Dąbrowa Stara”, która składowana była przez dłuższy okres czasu, okazała się być mniej zasobna w oznaczane pierwiastki grupy metali przejściowych od krócej składowanej hałdy „Dąbrowa Nowa”. Przypuszczalnie różnica ta może być spowodowana poprzez wymywanie się tych elementów pod wpływem opadów atmosferycznych. Analizowane próbki z hałd różnią się od siebie zawartością wody, ale uzyskane wartości wilgotności są zgodne z tymi, które przewidywała firma. Metoda atomowej spektroskopii absorpcyjnej sprawdziła się doskonale do oznaczenia zawartości tych pierwiastków w hałdach.

Literatura

- [1] W. Mokrosz, Mokrosz Sp. z o.o., Ekologiczne aspekty oczyszczania spalin ze spalarni odpadów komunalnych i przemysłowych.
- [2] S. Zaręba, J. Błoniarczyk, Badanie zawartości niklu i chromu w suplementach diety wspomagających odchudzanie, ROCZN. PZH 2011, Nr 2, 153-158
- [3] S. Grucka-Królikowska, W. Waclawek, Metale w środowisku cz. II Wpływ metali ciężkich na rośliny, Katedra Fizyki Chemicznej Uniwersytet Opolski, Metrologia 2006, R.11 NR 1-2
- [4] A. Michniowski, D. Galas, A. Szyszkowska, Znaczenie jonów manganu w procesach fizjologicznych w organizmach żywych, Edukacja Biologiczna Środowiska, 4/2015
- [5] W.W. Kubiak, J. Gołaś, Instrumentalne metody analizy chemicznej, AKAPIT, Kraków 2005
- [6] W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.