

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

Porównanie zawartości chromu i potasu w ekstraktach z wybranych rodzajów żużli

Comparison of Chromium and Potassium Content in the Extracts Obtained from Various Slag Samples

Marlena Kijowska, Natalia Koziara, Michał Rębacz, Natalia Trzop

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy dokonano analizy, podczas której porównano zawartości chromu oraz potasu w ekstraktach z wybranych rodzajów żużli. Próbkę poddane analizie zostały pobrane z hałd: żużlu stalowniczego z Ostrowca (warstwa wierzchnia i głęboka) oraz żużlu pochodzącego ze spalania odpadów komunalnych (różniącego się czasem składowania). Do wyznaczenia wybranych pierwiastków posłużono się techniką absorpcyjnej spektroskopii atomowej w przypadku chromu, natomiast do pomiaru ilości potasu zastosowano fotometrię płomieniową. Otrzymane wyniki wskazują, że żużel z procesu spalania opadów komunalnych charakteryzuje się wyższą zawartością chromu. W żużlu stalowniczym zauważalne jest obniżenie zawartości chromu w warstwie wierzchniej, co może wynikać z procesów wmywania, takich jak opady deszczu. W badanych próbkach stwierdzono większą ilość potasu niż chromu, zwłaszcza w żużlu uzyskanym ze spalania odpadów komunalnych, co jest rezultatem powszechnego występowania potasu w środowisku. Kryterium wyboru pierwiastków do analizy opierało się na ich potencjalnie negatywnym oddziaływaniu na środowisko, przede wszystkim chromu.

ABSTRACT: In the present study, an analysis was carried out comparing the chromium and potassium contents of extracts from selected types of slag. Samples subjected to analysis were taken from heaps: steelmaking slag from Ostrowiec (top layer and the deep layer) and slag from municipal waste incineration (differing in the time of storage). Atomic absorption spectroscopy technique was used to determine the selected elements in the case of chromium, while flame photometry was used to measure the amount of potassium. The results obtained indicate that slag from the combustion process of municipal precipitation has a higher chromium content. In steelmaking slag, a reduction in chromium content in the surface layer is noticeable, which may be due to leaching processes such as rainfall. A higher amount of potassium than chromium was found in the samples, especially in slag obtained from municipal waste incineration, a result of the widespread occurrence of potassium in the environment. The criterion for selecting elements for analysis was based on their potential negative environmental impact, primarily chromium.

Słowa kluczowe: żużle stalownicze, żużle ze spalania odpadów komunalnych, hałda, chrom, potas

CEL ARTYKUŁU: Porównanie zawartości chromu i potasu w roztworach powstałych w wyniku ekstrakcji 10 % roztworem kwasu azotowego (V) żużli stalowniczych i żużli powstałych ze spalania odpadów komunalnych.

1. Wstęp

Z roku na rok przemysł hutniczy w Polsce odgrywa coraz większe znaczenie i dynamicznie się rozwija. Wiele gałęzi przemysłu hutniczego wytwarza niebezpieczne odpady, które zawierają rozpuszczone toksyczne metale, jest to m.in. przemysł stalowniczy wytwarzający opary z operacji wytopienia, przemysł wydobywania metali nieżelaznych (z wytopienia i rafinacji wytwarzanych metali) oraz przemysł galwaniczny. Niektóre pozostałości, przed zaklasyfikowaniem ich jako odpady, są często przetwarzane. Natomiast pozostałe uznawane za niebezpieczne i usuwane. Często zawierają cenne metale w stężeniach wyższych niż pierwotne rudy, z których zostały wydobyte [1].

Przemysł hutniczy wytwarza ogromne ilości odpadów stałych, takich jak żużel i popiół. Innym źródłem ich powstawania są gospodarstwa domowe. Zarówno żużel jak i popiół zaliczane są do grupy odpadów komunalnych które są produktem ubocznym spalania węgla lub drewna w piecach grzewczych oraz kominkach.

1.1. Żużel stalowniczy

Produkcja stali wymaga zastosowania wielu materiałów i jest bardzo energochłonna. Ponad połowa wprowadzanych materiałów i surowców, po wyjściu z pieca tworzy produkty uboczne. Żużel stalowniczy powstaje w procesie konwertorowym, który polega na wytapianiu stali z żelaza surowkowego. Cechuje się ciemnoszarym zabarwieniem i chropowatą strukturą [2].

Ilość żużla, jaka towarzyszy powstawaniu stali w stalowni elektrycznej wynosi minimum 10% w stosunku do ilości produkowanej stali [2]. Podczas produkcji 1 tony ciekłej stali w stalowni (w zależności od wybranego procesu technologicznego, surowców i gatunku stali) otrzymuje się od 95 do 185 kg żużla stalowniczego [3].

Żużel stalowniczy charakteryzuje się wysoką odpornością na ściskanie, szlifowanie, zamarzanie, wilgoć i zmiany temperatury. Innymi ważnymi właściwościami jest niska nasiąkliwość i wysoka szorstkość. Ze względu na te właściwości znajduje on szerokie zastosowanie jako materiał w budownictwie drogowym [3].

1.2. Żużle powstałe ze spalania odpadów komunalnych

Żużle są stałą pozostałością usuniętą z pieca po spalaniu odpadów komunalnych. Powinny zawierać nie więcej niż 3% niespalonych substancji. W skład żużla wchodzi także do 10% żelaza i metali nieżelaznych oraz do 7% frakcji gruboziarnistej i do 83% frakcji drobnoziarnistej, głównie ceramikę, szkło, plastiki, substancje włókniste oraz drewno. Żużle, aby mogły być wykorzystane jako kruszywo sztuczne, nie powinny zawierać substancji niebezpiecznych, do których można zaliczyć metale ciężkie, siarczany, chlorki czy węglowodory aromatyczne. Aby zapobiec przedostaniu się żużli do środowiska, poddaje się je waloryzacji (immobilizacji), której celem jest chemiczne przekształcenie odpadu niebezpiecznego w odpad obojętny lub inny niż niebezpieczny. Ze składu wydzielane są metale, które mogą zostać poddane recyklingowi. Następnie żużle poddaje się odgazowaniu na hałdach, najlepiej na otwartym powietrzu, w celu zakończenia się procesu stabilizacji reakcji chemicznych (trwający ok. 3 miesięcy).

W kolejnym procesie produkcji kruszywa ma miejsce kruszenie oraz wielokrotne przesiewanie pozwalające na usunięcie zanieczyszczeń wraz z frakcjonowaniem na sitach oraz składowanie [4].

Żużel, który powstaje w procesach degradacji termicznej odpadów komunalnych klasyfikuje się zgodnie z obowiązującymi przepisami jako odpad o kodzie 19 01 12 (stanowiący regularnie wytwarzany materiał posortowniczy w postaci kalorycznej frakcji balastu o ciepłe spalania większym niż 6 MJ/Mg pochodzący z mechanicznej obróbki odpadów w sortowni). Szacuje się, że w wyniku spalania odpadów komunalnych powstaje około 0.25 Mg żużla na 1 Mg spalanych odpadów. W celu zmniejszenia ich ilości poszukiwane są nowe zastosowania tych materiałów w przemyśle. Szansą na ich optymalne wykorzystanie jest odzysk produktów ubocznych, który zakłada, że odpad z jednego procesu jest produktem dla innego procesu [4].

1.3. Charakterystyka oznaczanych pierwiastków

Żużle zawierają znaczne ilości metali, których zawartość powinna być stale monitorowana. Zalicza się do nich m.in. potas oraz chrom.

1.3.1. Potas

Potas jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem w przyrodzie. Jego najważniejszymi minerałami są skalenie potasowe, muskowit czy sylwin. Odgrywa on także bardzo ważną rolę w organizmie człowieka i jest niezbędny do prawidłowego rozwoju. Odpowiada za utrzymanie prawidłowego ciśnienia osmotycznego i bierze udział w przewodnictwie impulsów elektrochemicznych.

Potas jest miękkim metalem, który można kroić nożem. Jest bardzo aktywny i reaguje z alkoholami, wypierając z nich wodór i tworząc alkoholany. Z wodą reaguje gwałtownie wydzielając wodór i mocną zasadę. Związki potasu są powszechnie wykorzystywane jako nawozy w przemyśle rolniczym [5].

Wodorotlenek potasu, powstający w trakcie procesów hydrolizy i hydratacji cementu, pełni rolę aktywatorów zasadowych żużli wielkopieczowych [1].

1.3.2. Chrom

Chrom jest metalem przejściowym z bloku d układu okresowego. Metaliczny jest koloru srebrnoszarego z błękitnym połyskiem pod światło. Reagując z tlenem w powietrzu ulega pasywacji, podczas której powstaje tlenek chromu(III), który tworzy powłokę antykorozyjną metalu.

Chrom w środowisku naturalnym występuje na kilku stopniach utlenienia. Jego związki na I, IV i V stopniu utlenienia są nietrwałe, natomiast jego roztwory na III i VI stopniu utlenienia mają intensywne barwy, przez co wykorzystywane są w fotochemii. Chromiany i dichromiany alkaliczne odgrywają szczególną rolę w garbarstwie. Chromit znajduje zastosowanie głównie do produkcji materiałów ogniotrwałych (cegły i cementy ognioodporne). Związki chromu sześciowartościowego są silnie trujące i służą jako pigmenty do produkcji farb mineralnych wykorzystywanych w przemyśle ceramicznym, włókienniczym, tworzyw sztucznych i papierniczym oraz jako farby malarskie. Chrom ze względu na swoje właściwości antykorozyjne wykorzystywany jest w przemyśle przy produkcji elementów metalowych jako zewnętrzna warstwa ochronna, która chroni metal przed korozją, a ponadto poprawia wygląd zewnętrzny danego elementu. Są także używane jako utleniacze w syntezie organicznej, jako surowce w przemyśle perfumeryjnym i do wyrobu atramentów, jako środki konserwujące drewno [6].

1.4. Charakterystyka wykorzystanych metod badawczych

1.4.1. Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA)

W metodzie ASA wykorzystuje się zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez pierwiastki w postaci atomowej. Układ pomiarowy składa się ze źródła promieniowania (lampa z katodą wnątkową lub lampa z wyładowaniem bez elektrodowym), która emituje promieniowanie o charakterystycznej długości fali – odpowiedniej dla analizy konkretnego pierwiastka. Emitowane światło trafia do komory wytwarzania atomów w stanie podstawowym (atomizera). Atomizacja jest osiągnięta metodą płomieniową lub elektrotermiczną. Światło podczas przejścia przez atomizer jest częściowo absorbowane przez atomy oznaczanego pierwiastka. Za komorą atomizacji światło przechodzi przez układ optyczny składający się z monochromatora, którego zadaniem jest wyselekcjonowanie charakterystycznej długości fali światła. Światło trafia następnie do detektora, którym najczęściej jest fotopowielacz. Oznaczenia ilościowe (najczęściej metodą krzywej kalibracyjnej lub metodą dodatku wzorca) wykonuje się na podstawie pomiaru spadku intensywności światła mierzonego w fotopowielaczu (ilości światła zaabsorbowanego przez atomy) proporcjonalnego do stężenia oznaczanego pierwiastka w próbce. Analizie można poddawać próbki ciekłe i stałe – w zależności od posiadanego układu do atomizacji. Na podstawie ilości zaabsorbowanego promieniowania można oznaczyć ilość analitu w próbce [7].

1.4.2. Fotometria płomieniowa

Fotometria płomieniowa nazywana jest także emisyjną spektrometrią atomów pobudzanych termicznie (Flame Atomic Emission Spectrometry – F AES). Jest metodą analityczną opartą na pomiarze promieniowania emitowanego przez odpowiednio wzbudzoną próbkę. Źródłem wzbudzenia jest w niej płomień palnika, do którego wprowadza się badaną substancję (zwykle w postaci rozpylonego roztworu). Badany roztwór jest zasysany z naczynka (przy użyciu sprężonego powietrza) i rozpylany do płomienia gazowego. Atomy spalanej substancji emitują charakterystyczne widmo. Światło płomienia przechodzi przez układ optyczny z filtrem przepuszczającym jedynie widmo badanego pierwiastka i trafia na fotoogniwo. Powstały w fotoogniwie prąd elektryczny jest miarą ilości badanej substancji [8].

2. Metodyka i wyniki pomiarów

2.1. Charakterystyka materiałów

Próbki zostały pobrane z hałd na terenie firmy Madrohut Sp. z o. o. w Krakowie. Sumarycznie pobrano cztery próbki z trzech hałd:

- Żużel stalowniczy z Ostrowca starsza hałda: warstwa wierzchnia (**Rysunek 1a**) oraz warstwa głęboka (**Rysunek 1b**),
- Żużel ze spalania odpadów komunalnych przed leżakowaniem (**Rysunek 2a**),
- Żużel ze spalania odpadów komunalnych po leżakowaniu i przerobieniu (**Rysunek 2b**).



a)



b)

Rysunek 1. Żużel stalowniczy z Ostrowca: warstwa wierzchnia (a), warstwa głęboka (b).



a)



b)

Rysunek 2. Żużel ze spalania odpadów komunalnych: przed leżakowaniem (a), po leżakowaniu (b).

2.2. Przygotowanie próbek

Próbki po przyniesieniu do laboratorium poddano suszeniu na powietrzu przez 7 dni. Następnie rozgnieciono i roztarto je w moździerzach i przesiano przez sита o średnicy 0.75 mm. Po uzyskaniu żądanej frakcji ziaren, na wadze analitycznej odważono w dwóch powtórzeniach po 5 g każdej

z próbek, w wyniku czego uzyskano ich 8 (**Rysunek 3**). Naważki badanych materiałów przeniesiono do zlewek i zalano 25 ml 10% kwasu azotowego (V) i pozostawiono pod dygestorium na 1.5 godziny mieszając każdą z nich co 10 minut, w celu zintensyfikowania wmywania metali (**Rysunek 4**). Po upływie wyżej określonego czasu próbki przesączono, a przesącz przelano do kolb miarowych o objętości 25 ml i dopełniono do kreski wodą redetylowaną (**Rysunek 5**).



Rysunek 3. Próbki po przesianiu i odważeniu.



Rysunek 4. Próbki po zalaniu roztworem 10% kwasu azotowego.



Rysunek 5. Kolby miarowe zawierające przesącze badanych próbek.

2.3. Oznaczenie chromu metodą ASA

Do oznaczenia stężenia chromu wykorzystano spektrometr ASA firmy Perkin Elmer 3110.

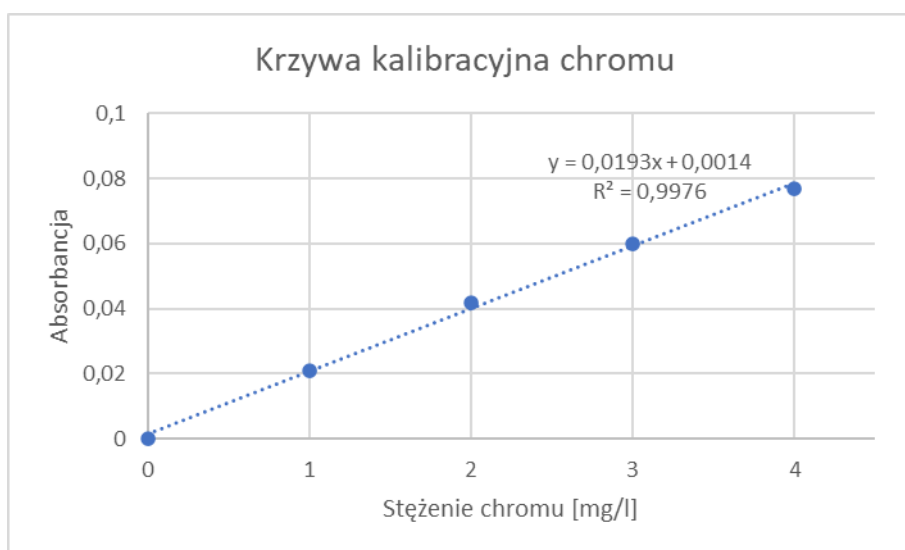
Parametry pomiaru:

- technika płomieniowa
- płomień acetylen – powietrze
- długość fali $\lambda = 357.9$ nm
- szczelina 0.7 nm

Odczynniki:

- woda redestylowana
- wzorce chromu o stężeniach 1, 2, 3, 4 mg/l

Wyznaczona krzywa kalibracyjna dla chromu.



Rysunek 6. Krzywa kalibracyjna chromu.

Wyniki otrzymane w oznaczeniach chromu metodą ASA przeliczono na 1g suchej masy żużła.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń metodą ASA zawartości chromu wraz z odchyleniem standardowym.

Rodzaje żużli	Próbka	Stężenie chromu [μg/g]	SD
Żużel stalowniczy warstwa wierzchnia	A	54.0	9.7
	B	40.3	
Żużel stalowniczy warstwa głęboka	A	214.6	7.8
	B	225.7	
Żużel ze spalania odpadów komunalnych przed leżakowaniem	A	440.5	18.0
	B	415.0	
Żużel ze spalania odpadów komunalnych po leżakowaniu	A	336.0	4.8
	B	329.3	

2.4. Oznaczenie potasu metodą fotometrii płomieniowej

Do oznaczenia stężenia potasu wykorzystano spektrometr ASA firmy Perkin Elmer 3110.

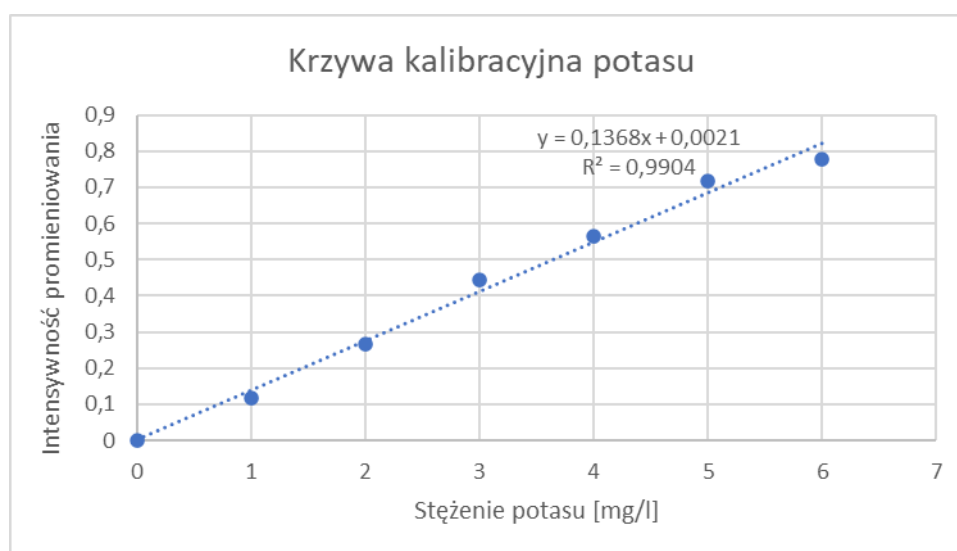
Parametry pomiaru:

- technika płomieniowa
- płomień acetylen – powietrze
- długość fali $\lambda = 766.5 \text{ nm}$
- szczelina 0.7 nm

Odczynniki:

- woda redestylowana
- wzorce chromu o stężeniach 1, 2, 3, 4, 5, 6 mg/l

Wyznaczona krzywa kalibracyjna dla potasu



Rysunek 7. Krzywa kalibracyjna potasu.

Wyniki otrzymane w oznaczeniach potasu metodą fotometrii płomieniowej przeliczono na 1 g suchej masy żużla.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń metodą fotometrii płomieniowej zawartości potasu wraz z odchyleniem standardowym.

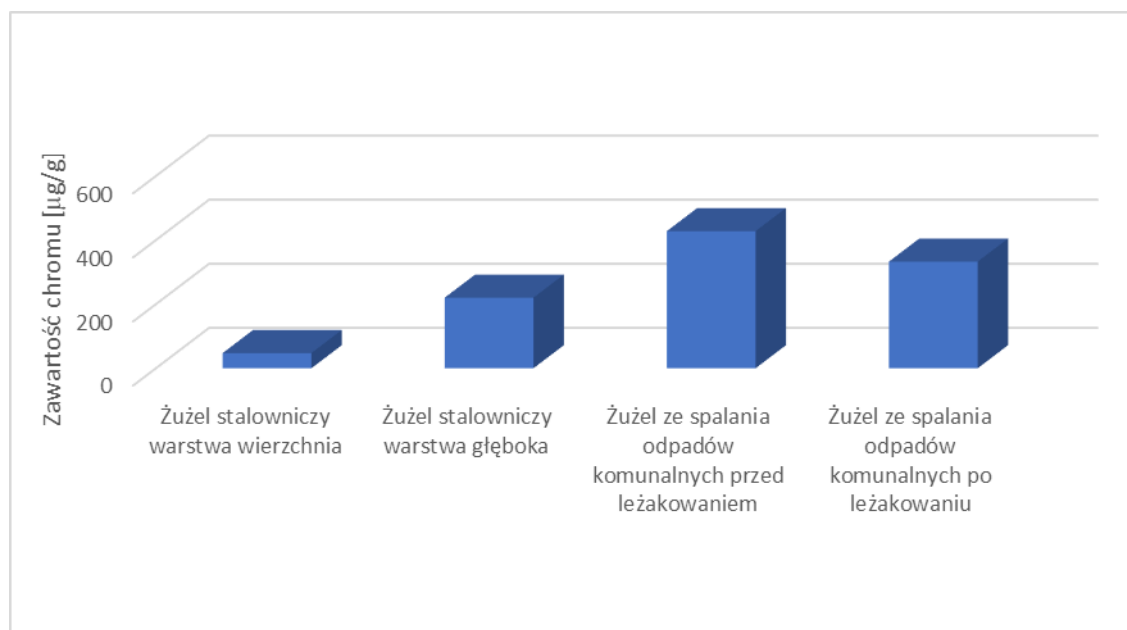
Rodzaje żużli	Próbka	Stężenie chromu [μg/g]	SD
Żużel stalowniczy warstwa wierzchnia	A	341.7	128.9
	B	524.0	
Żużel stalowniczy warstwa głęboka	A	173.6	37.7
	B	226.9	
Żużel ze spalania odpadów komunalnych przed leżakowaniem	A	1857.5	8.1
	B	1846.0	
Żużel ze spalania odpadów komunalnych po leżakowaniu	A	1956.5	80.6
	B	1842.5	

3. Analiza wyników i wnioski

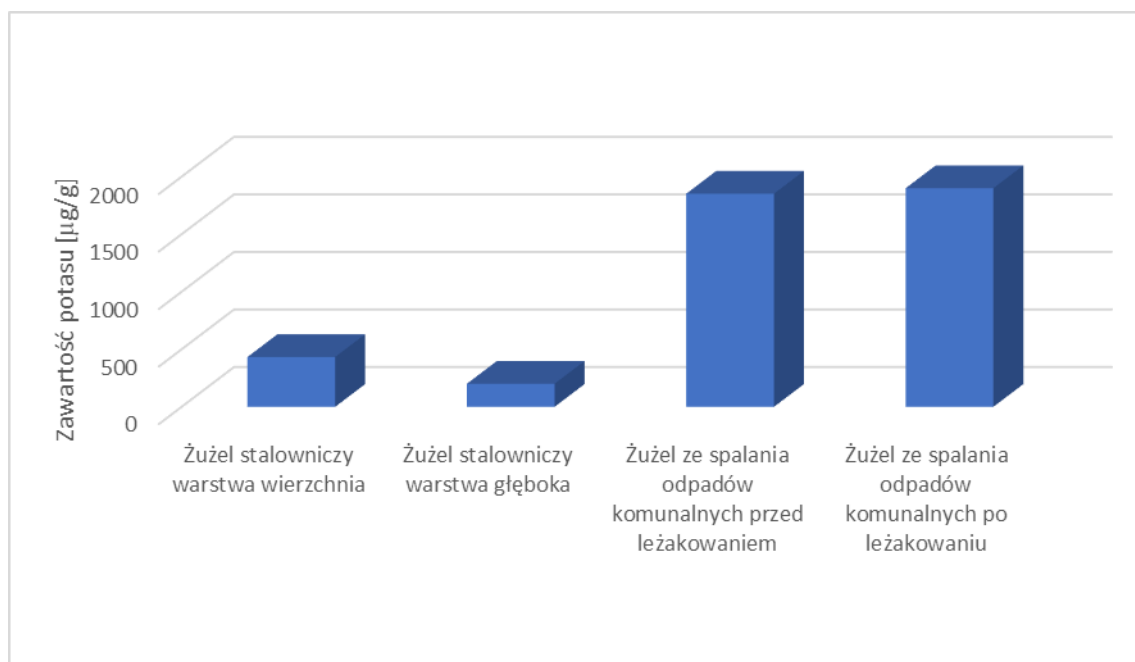
Uzyskane wyniki oznaczenia potasu, pochodzące od żuźła stalowniczego – warstwa wierzchnia (**Tabela 2**) cechują się dużym odchyleniem standardowym, co może wynikać z niedostatecznej homogenizacji próbki podczas jej przygotowywania.

Zawartość chromu (**Rysunek 8**) oznaczona w ekstraktach z hałd jest wyższa w hałdzie żuźła pochodzącego z odpadów komunalnych niż żuźła stalowniczego (**Tabela 1**). Obecność chromu w żuźlu stalowniczym wynika z jego śladowej zawartości w rudzie żelaza. Chrom może być także dodawany do stali celowo, na etapie procesu konwertorowego. Chrom w odpadach komunalnych może pochodzić z wielu źródeł: elektronika, chromowane naczynia kuchenne, opakowania (chrom może być obecny w barwnikach). Dodatkowo zauważono, iż zawartość chromu w warstwie wierzchniej żuźła stalowniczego jest znacznie niższa w warstwie głębokiej co sugeruje, że został on częściowo wypłukany, np. przez deszcze.

Oznaczona zawartość potasu (**Rysunek 9**) jest ponad czterokrotnie wyższa w hałdzie żuźła pochodzącego z odpadów komunalnych niż w żuźlu stalowniczym (**Tabela 2**). Dodatkowo większą jego zawartość oznaczono w warstwie wierzchniej żuźła stalowniczego niż w warstwie głębokiej. Potas jako metal lekki dyfunduje wraz z wodą z głębszych warstw materiału ku powierzchni, podczas wysychania hałdy. Potas jest pierwiastkiem powszechnie występującym w przyrodzie, zatem jego obecność jest w oczywisty sposób uzasadniona i oczekiwana. Jego źródłem mogą być zarówno odpady pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego. Potas występuje naturalnie w glebie, jak również w minerałach, z których pozyskuje się żelazo do produkcji stali, w których to związany jest między innymi w postaci glinokrzemianów.



Rysunek 8. Średnia zawartość chromu w żuźlach.



Rysunek 9. Średnia zawartość potasu w żużlach.

Podziękowania:

Szczególne podziękowania dla firmy Madrohut Sp. z o. o. z siedzibą Krakowie, a także dla wiceprezesa Bronisława Matuszczyka za zapewnienie możliwości bliższego zapoznania się z procesem odzysku surowców w zakładzie oraz umożliwienie pobrania próbek, a tym samym realizacji powyższych badań.

Literatura:

- [1] A. Janic, M. Gołaszewska, Wpływ właściwości fizykochemicznych zmielonych granulowanych żużli wielkopieczowych na kształtowanie się wskaźnika aktywności, Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej nr 24 (2018), 139–147
- [2] J. Pogorzałek, P. Różański, Utylizacja żużli stalowniczych, Prace IMŻ 1, 2010
- [3] A. Sołtys, Wpływ żużli stalowniczych na wybrane właściwości samozagęszczalnej mieszanki betonowej i stwardniałego betonu, Dni betonu 2016
- [4] G. Martysz, Sz. Węgliński, Laboratoryjne badania żużla ze spalania odpadów komunalnych dla zastosowań w budownictwie drogowy, Politechnika Poznańska, Przegląd budowlany 11-12/2021
- [5] <https://www.portalnaukowy.edu.pl/index.php/eksperymenty/164-reakcja-metalicznego-potasu-z-wod> (13.01.2024 r.)
- [6] <https://wsse.krakow.pl/page/szkodliwosci-chromu/> (13.01.2024 r.)
- [7] M. Długaszek, Zastosowanie spektrometrii absorpcji atomowej w analizie pierwiastkowej próbek klinicznych (krwi), Prace Instytutu Elektrotechniki, zeszyt 266, 2014
- [8] Z. Hubicki, Praca zbiorowa - nauka i przemysł, metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2022