

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

Wpływ na środowisko wybranych pierwiastków wmywanych z odpadów hutniczych stosowanych do budowy dróg

Influence of the chosen elements leaching from metallurgical wastes used for road construction

Karolina Krygowska, Maria Kubek, Justyna Ścigaj

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy dokonano analizy ilości wmywanych pierwiastków (cynku, magnezu i manganu) jakie mogłyby wydostać się do środowiska z odpadów hutniczych wraz z zastosowaniem ich w budownictwie dróg i nawierzchni asfaltowych. Badanym materiałem były hałdy zawierające żużel stalowniczy, muł z oczyszczania spalin metodą mokrą z oczyszczalni z Dąbrowy Górniczej, świeży żużel oraz żużel po leżakowaniu zlokalizowane na terenie Zakładu Odzysku Surowców Madrohut Sp. Z o.o. w Krakowie. Analizy wmywanych pierwiastków dokonano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Otrzymane wyniki porównano z zawartościami pierwiastków w różnych typach gleb celem określenia czy mogłyby okazać się toksyczne dla ekosystemu w pobliżu dróg. Badania wykazały, że największą zawartością oznaczanych pierwiastków cechują się hałdy z mułu po oczyszczaniu spalin metodą mokrą, natomiast w wielu przypadkach zawartość wybranych pierwiastków była poniżej granicy oznaczalności metodą ASA. Wykazano, że otrzymane wartości zawartości pierwiastków nie powinny stanowić zagrożenia dla środowiska w przypadku zastosowania odpadów jako surowca w budownictwie drogowym.

ABSTRACT: In the presented paper, the amount of washed out elements (zinc, magnesium and manganese) from metallurgical wastes used for road construction might be released to the environment. The analysed samples were obtained from the wastes heaps containing slug and loam from the exhaust gases purification system in Dąbrowa Górnicza. The waste heaps were localized at site belonging to the Raw Materials Retrieval Company “Mdrohut” Sp.Z o.o. in Kraków. The washed out elements’ concentrations were determined by means of Atomic Absorption Spectrometry. The obtained results were compared with the elements’ concentrations in various soils, to determine whether such materials could be toxic for the environment. It can be concluded that the highest concentrations of the elements was found in the loam samples, but in many instances, the elements’ concentrations were below the detection limits. It was shown, that the determined content of the examined elements should not be dangerous for the environment if used in road construction.

Słowa kluczowe: środowisko, odpady hutnicze, hałda, atomowa spektroskopia absorpcyjna, mangan, magnez, cynk

1. Wstęp

Postęp cywilizacyjny sprawia, że ludziom żyje się lepiej: jazda coraz to lepszymi samochodami, rodzinne wyjazdy na wakacje, kurierzy dostarczający nową parę butów zakupioną bez wychodzenia z domu, spotkania ze znajomymi z sąsiedniego miasta. Wszystko to byłoby o wiele trudniejsze gdyby do miejsc docelowych nie prowadziły wytyczone drogi. Można przypuszczać, że budowa kolejnych szlaków komunikacyjnych sprawi, że życie stanie się jeszcze łatwiejsze. Jednak do budowy dróg niezbędne jest wykorzystanie kruszywa, którego zasoby nie są odnawialne i kiedyś mogą się wyczerpać. Z pomocą przychodzą tutaj odpady hutnicze, które poddane odpowiedniemu recyklingowi mogą stać się kruszywem drogowym [1]. Należy jednak pamiętać, że odpady hutnicze mogą zawierać w swoim składzie wiele elementów, które mogą okazać się być szkodliwymi dla środowiska.

W poniższym artykule zbadano ilość wymywanych pierwiastków z różnych odpadów hutniczych oraz sprawdzono ich szkodliwość na gleby zgonie z obowiązującymi normami.

1.1. Składowanie odpadów

Wszelakie regulacje prawne dotyczące składowania odpadów w Polsce zostały zebrane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowania odpadów. Dokument ten określa szczegółowe wymagania dotyczące lokalizacji, budowy i prowadzenia składowisk odpadów, jakim odpowiadają poszczególne typy składowisk odpadów, a także zakres, czas i częstotliwość oraz sposób i warunki prowadzenia monitoringu składowisk odpadów [2].

1.2. Mangan, cynk i magnez w środowisku naturalnym

1.2.1. Mangan

Mangan to metal przejściowy wyglądem przypominającym żelazo, jego barwę określa się jako stalowo-szarą i połyskującą. Jest bardzo twardy ale zarazem kruchy, a w kontakcie z wilgocią pokrywa się rdzą. Trudno tworzy stopy z innymi metalami. Mangan jest pierwiastkiem, który w znacznych ilościach występuje w skorupie ziemskiej. Występuje w postaci minerałów : piroluzyt, manganit, rodonit. Związki manganu są szeroko stosowane: do produkcji baterii z suchymi ogniwami, porcelany czy też zapalek stosuje się tlenek manganu (II), natomiast związki nadmanganianu cechują się właściwościami przeciwgrzybiczymi i antybakteryjnymi.

W śladowych ilościach mangan występuje w organizmie człowieka. Pełni on bardzo ważne funkcje – odpowiada za prawidłową kondycję kości, mięśni oraz stawów. W roślinach pełni rolę jako utleniacz bądź reduktor w procesach metabolicznych dzięki swoim właściwościom kompleksotwórczym. Mangan odgrywa również ważną rolę w systemach biologicznych i jest niezbędny do prawidłowego rozwoju oraz funkcjonowania organizmów zwierzęcych i roślinnych [3].

1.2.2. Cynk

Cynk w postaci chlorków, tlenków, pyłów i popiołów cynkowych jest jednym ze składników związków emitowanych do środowiska. Nadmierne emisje przemysłowe tego metalu mogą przyczynić się do znacznego zanieczyszczenia gleb cynkiem. Cechuje się on dobrą rozpuszczalnością a co za tym idzie jest łatwo przyswajalny dla roślin, co może powodować podwyższone ryzyko przedostania się tego pierwiastka do łańcucha pokarmowego. Należy zaznaczyć, że cynk jest mniej toksyczny dla organizmów roślinnych niż np. ołów czy kadm i nie obserwuje się toksycznego działania tego metalu, poza obszarami silnie zanieczyszczonymi cynkiem [4].

Cynk w organizmach żywych zapewnia prawidłowe funkcjonowanie. Jego niedobór powoduje niedokrwistość, wady wrodzone czy też zahamowanie wzrostu. U organizmów roślinnych powoduje chlorozę, karlenie liści oraz prowadzi do niskich plonów. Nadmiar cynku również ma destrukcyjny wpływ na rośliny i zwierzęta – hamuje procesy mikrobiologiczne oraz ogranicza proces nitryfikacji [5].

1.2.3. Magnez

Magnez jest niezwykle cennym pierwiastkiem dla roślin. Odgrywa on kluczową rolę w wielu funkcjach roślin. Pierwszą z nich jest proces fotosyntezy, jego niedobór prowadzi do zahamowania tempa ich wzrostu. Jest on również niezbędny do procesu podziału komórek czy też tworzenia białek. Niedobór magnezu zwykle obserwuje się w glebach piaszczystych, kwaśnych i silnie podmytych, ponieważ jest pierwiastkiem mobilnym. Do najpopularniejszych objawów niedoboru magnezu

u roślin należy: powolny wzrost i żółknięcie liści, plamy na liściach o zabarwieniu fioletowym lub czerwonym oraz żółte nowo rosnące liście na których można obserwować ciemne plamy [6].

1.3. Wykorzystanie odpadów z hutnictwa w drogownictwie

Odpady hutnicze to odpady pochodzące z bezpośredniej produkcji stali, żelaza i metali kolorowych. Odpady te można podzielić na grupy:

- Żużel wielkopiecowy kawałkowy, który powstaje w procesie wytopu surówki z rudy żelaza i dodatków mineralnych przy wolnym studzeniu,
- Żużel wielkopiecowy granulowany, otrzymywany w procesie wytopu surówki z rudy żelaza i dodatków mineralnych przy szybkim studzeniu w wodzie,
- Żużel stalowniczy, powstający jako produkt uboczny wytopu stali z surówki żelaza w piecu konwertorowym lub elektrycznym
- Żużel metali kolorowych

Żużle hutnicze stosowane są w drogownictwie jako kruszywo stanowiące element:

- Podłoża nawierzchni
- Warstwy wiążącej
- Warstwy ścieralnej
- Podbudowy stabilizowanej mechanicznie
- Nasypów, skarp, niwelacji terenu

Skład chemiczny żużli hutniczych zależy od procesów metalurgicznych, w których powstały. Składniki żużli są uwalniane w procesie wietrzenia i oddziaływania wód powierzchniowych i podziemnych, co może mieć niekorzystny wpływ na środowisko [1].

W Polsce zapotrzebowanie na kruszywa do budowy 1 km autostrady szacuje się na ok. 110–330 tys. t, średnio 190 tys. t. Na tę wartość składa się ok. 30–250 tys. t (średnio ok. 110 tys. t) na nasypy drogowe oraz 80 tys. t na dodatkowe warstwy podbudowy drogi. Kruszywa te w całości mogą pochodzić z odpadów hutniczych [7].

1.4. Metoda ASA

Atomowa spektrometria absorpcyjna to jedna z najczęściej stosowanych metod do oznaczania pierwiastków w śladowych ilościach. W metodzie tej ważne jest aby dany pierwiastek występował w formie wolnych atomów w stanie podstawowym. Metoda opiera się na pomiarze osłabienia natężenia promieniowania w skutek jego absorpcji przez atomy oznaczanego pierwiastka. Pozwala ona oznaczać śladowe ilości pierwiastków w próbkach ciekłych, jak również stałych i gazowych [8, 9].

2. Metodyka i wyniki pomiarów

2.1. Pobór próbek

Dnia 24.10.2023 roku udano się do Zakładu Odzysku Surowców Madrohut Sp. Z o.o. w Krakowie. Firma ta zajmuje się odzyskiem surowców oraz sprzedażą kruszyw żużlowych oraz żużlowo-szametowych. Badaniom poddano próbki pobrane z kilku hałd, m. in. żużel stalowniczy z Ostrowca Świętokrzyskiego, świeży żużel ze spalarni śmieci w Krakowie oraz żużel po leżakowaniu, a także muł z oczyszczania spalin metodą mokrą z Dąbrowy Górniczej. Powyższe próbki poddano analizie w laboratorium w Katedrze Chemii Analitycznej i Biochemii na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

W pierwszej kolejności za pomocą łopaty pobrano reprezentatywne próbki z otworów hałd, a następnie przeniesiono je do pojemników i opisano.

2.2. Przygotowanie próbek do analizy

W laboratorium analitycznym otwarte pojemniki pozostawiono do wyschnięcia, na okres 14 dni, mieszając je po upływie połowy określonego czasu suszenia. Wyschnięte próbki wstępnie rozdrobniono w moździerz Abicha, a później zhomogenizowano je w moździerz ceramicznym. Zhomogenizowaną próbkę przesiano na sicie oddzielając frakcje 0,75mm. Kolejną rozdrobnioną próbkę pomniejszono z zachowaniem jej reprezentatywności stosując metodę ćwiartowania stożka. Po dokładnym wymieszaniu przesianej próbki usypano stożek, tak aby materiał sypany na jego wierzchołek zsypywał się równomiernie na wszystkie strony. Powstały stożek spłaszczono do $\frac{1}{4}$ wysokości i podzielono go na cztery symetryczne części. Dwie przeciwległe części odrzucono, a pozostałe dwie zmieszano. Na wadze analitycznej odważono dwukrotnie po 10g każdej próbki i przeniesiono do zlewek o pojemności 250 ml. Dodano 40 cm³ wody redestylowanej i zawartość zlewki wymieszano. Proces ekstrahowania składników z próbek prowadzono przez okres 2h, intensywnie mieszając próbki co 15 minut. Po tym czasie przeprowadzono proces sączenia w celu oddzielenia frakcji stałej od ciekłej. Tak przygotowane próbki poddano analizie z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

2.3. Pomiary metodą ASA

Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej marki Perkin Elmer model 3110, produkcja amerykańska, stosując technikę płomieniową. Zastosowany został palnik powietrzno-acetylenowy oraz lampę HCl, w której katoda wykonana jest z pierwiastka, który chciano oznaczyć tj. cynk, magnez i mangan.

2.4. Sprzęt i aparatura

Kolby miarowe o pojemności 5 ml, 10 ml oraz 250 ml; pipety automatyczne; tryskawka; spektrofotometr absorpcji atomowej marki Perkin Elmer model 3110, produkcja amerykańska; atomizer płomieniowy acetylen-powietrze; lampy jednopierwiastkowe HCl.

2.5. Odczynniki

Woda redestylowana; wzorce cynku o stężeniach: 0.25 mg/l; 0.5 mg/l; 0.75 mg/l; wzorce magnezu o stężeniach 0.1 mg/l; 0.3 mg/l; 0.5 mg/l; wzorce manganu 0.25 mg/l; 0.5 mg/l; 1 mg/l; 2 mg/l.

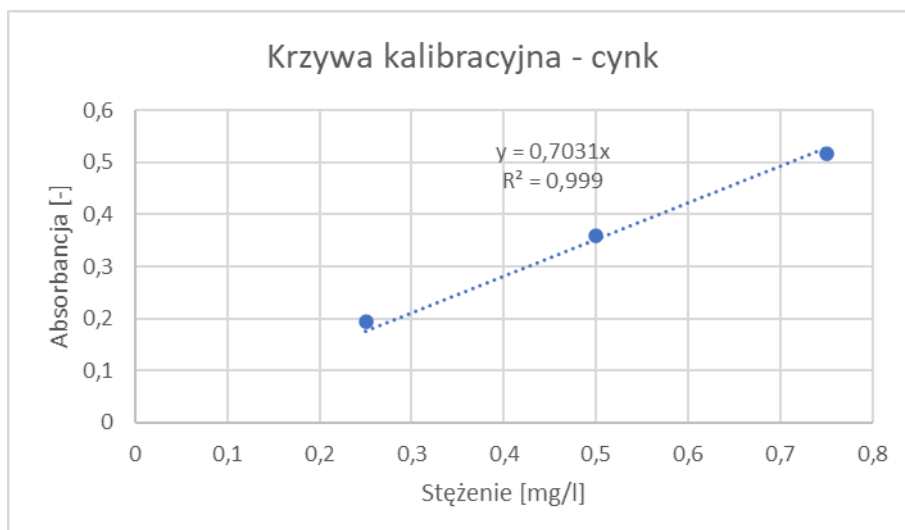
3. Wyniki

3.1. Oznaczenie cynku

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 0.25 mg/l; 0.5 mg/l; 0.75 mg/l sporządzono krzywą kalibracji.

Tabela 1. Parametry pomiaru oznaczenia cynku.

| | |
|--------------------------|-------|
| Długość fali [nm] | 213.9 |
| Szerokość szczeliny [nm] | 0.7 |



Rysunek 1. Krzywa kalibracji cynku.

Po przygotowaniu krzywej kalibracji przystąpiono do oznaczenia zawartości cynku w badanych próbkach. Uzyskane wyniki zebrano w **Tabeli 2**.

Tabela 2. Wyniki uzyskane dla cynku.

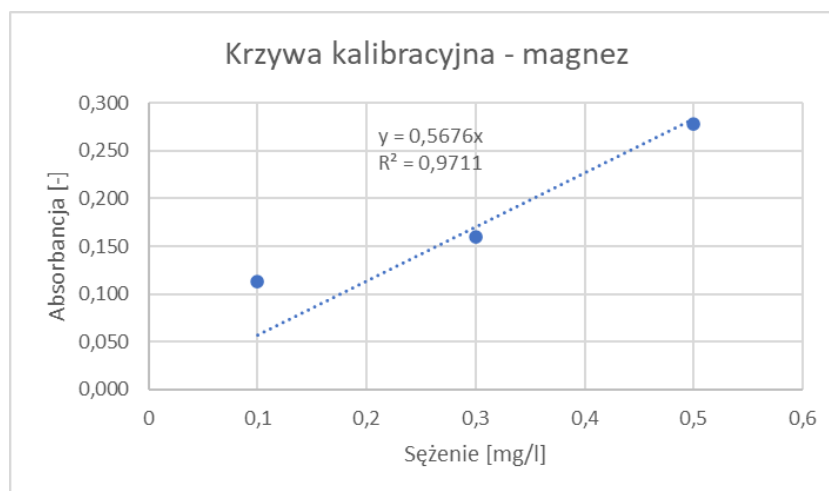
| | Nazwa próbki | Stężenie [mg/l] | RSD [%] | Średnie stężenie [mg/l] |
|----|--|--|---------|-------------------------|
| Zn | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 1 | 7.767 | 3.4 | 7.132 |
| | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 2 | 6.496 | 0.5 | |
| | Żużel po leżakowaniu 1 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | 0.026 |
| | Żużel po leżakowaniu 2 | 0.026 | 61.4 | |
| | Świeży żużel 1 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | 0.007 |
| | Świeży żużel 2 | 0.007 | 3.5 | |
| | Żużel stalowniczy 1 | 0.006 | 35.6 | 0.008 |
| | Żużel stalowniczy 2 | 0.010 | 2.4 | |

3.2. Oznaczenie magnezu

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 0.25 mg/l; 0.5 mg/l; 1 mg/l; 2 mg/l sporządzono krzywą kalibracji.

Tabela 3. Parametry pomiaru oznaczenia magnezu.

| | |
|--------------------------|-------|
| Długość fali [nm] | 285.5 |
| Szerokość szczeliny [nm] | 0.7 |

**Rysunek 2.** Krzywa kalibracji magnezu.

Po przygotowaniu krzywej kalibracji przystąpiono do oznaczenia zawartości magnezu w badanych próbkach. Uzyskane wyniki zebrano w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Wyniki uzyskane dla magnezu.

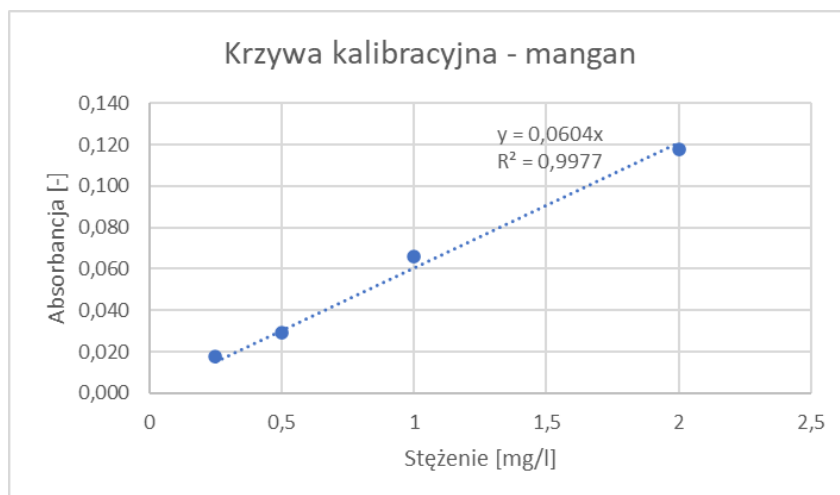
| | Nazwa próbki | Stężenie [mg/l] | RSD [%] | Średnie stężenie [mg/l] |
|----|--|--|---------|-------------------------|
| Mg | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 1 | 190.1 | 2.6 | 165.1 |
| | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 2 | 140.1 | 0.3 | |
| | Żużel po leżakowaniu 1 | 0.692 | 0.4 | 0.758 |
| | Żużel po leżakowaniu 2 | 0.823 | 0.2 | |
| | Świeży żużel 1 | 0.155 | 0.6 | 0.180 |
| | Świeży żużel 2 | 0.204 | 0.0 | |
| | Żużel stalowniczy 1 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |
| | Żużel stalowniczy 2 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |

3.3. Oznaczenie manganu

Wykorzystując roztwory wzorcowe o stężeniach 0.1 mg/l; 0.3 mg/l; 0.5 mg/l sporządzono krzywą kalibracji.

Tabela 5. Parametry pomiaru oznaczenia manganu.

| | |
|--------------------------|-------|
| Długość fali [nm] | 279.5 |
| Szerokość szczeliny [nm] | 0.2 |



Rysunek 3. Krzywa kalibracji manganu.

Tabela 6. Wyniki uzyskane dla manganu.

| | Nazwa próbki | Stężenie [mg/l] | RSD [%] | Średnie stężenie [mg/l] |
|-----------|--|--|---------|-------------------------|
| Mn | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 1 | 21.720 | 0.7 | 18.660 |
| | Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą 2 | 15.710 | 0.3 | |
| | Żużel po leżakowaniu 1 | 0.009 | 16.5 | 0.012 |
| | Żużel po leżakowaniu 2 | 0.015 | 1.3 | |
| | Świeży żużel 1 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |
| | Świeży żużel 2 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |
| | Żużel stalowniczy 1 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |
| | Żużel stalowniczy 2 | Stężenie poniżej granicy oznaczalności | | |

Po przygotowaniu krzywej kalibracji przystąpiono do oznaczenia zawartości manganu w badanych próbkach. Uzyskane wyniki zebrano w **Tabeli 6**.

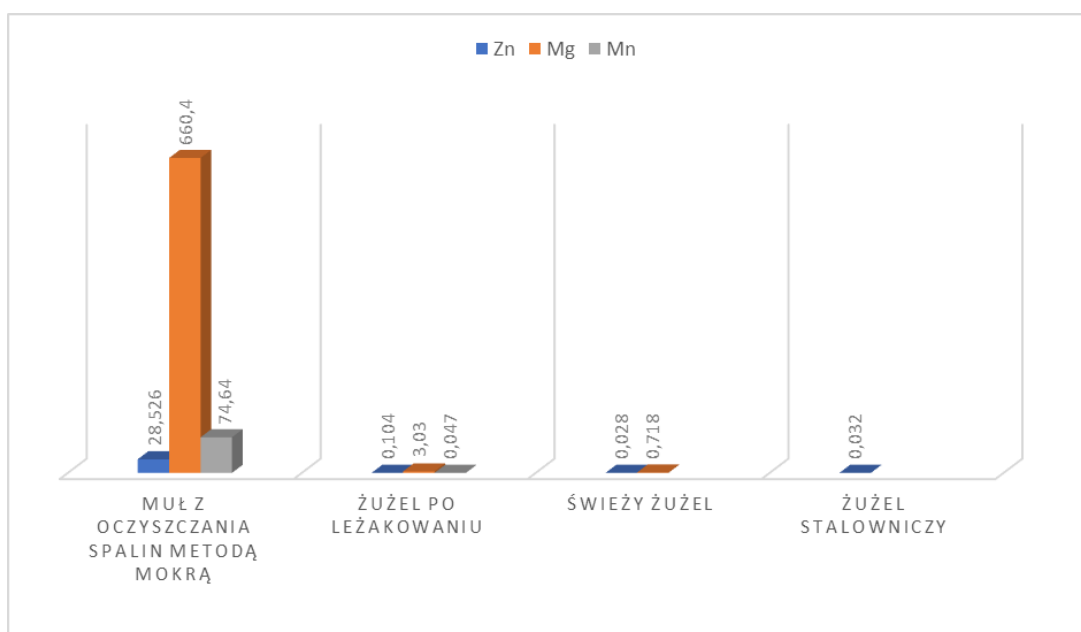
4. Wnioski

Uzyskane wyniki przeliczono na ilość uwalnianego pierwiastka z kilograma suchej masy badanej próbki. Dane zestawiono w **Tabeli 7**.

Tabela 7. Uwalnianie pierwiastków z kilograma suchej masy próbki.

| Nazwa próbki | Oznaczany pierwiastek [mg/kg suchej masy] | | |
|--|---|---------|--------|
| | Zn | Mg | Mn |
| Muł z oczyszczania spalin metodą mokrą | 28.526 | 660.400 | 74.640 |
| Żużel po leżakowaniu | 0.104 | 3.030 | 0.047 |
| Świeży żużel | 0.028 | 0.718 | - |
| Żużel stalowniczy | 0.032 | - | - |

Największą zawartością oznaczanych pierwiastków przeliczoną na kilogram suchej masy cechuje się muł z oczyszczania spalin metodą mokrą. Żużel stalowniczy cechuje się brakiem, bądź nieznaczną zawartością magnezu i manganu, ponieważ pierwiastków tych nie udało się oznaczyć metodą ASA. Cynk został wykryty w większości próbek, natomiast jego ilość wymywana do środowiska nie powinna stanowić zagrożenia dla roślin, ponieważ dopuszczalna zawartość cynku w glebach w zależności od grupy gleby waha się między 300-2000 mg/kg suchej masy [10]. Zawartość manganu w różnych rodzajach gleb waha się w granicach 20-5000 mg/kg suchej masy gleby zatem oznaczone ilości nie stanowią zagrożenia dla środowiska [11]. Magnez natomiast jest cennym mikroelementem gleby, dlatego też wymyte ilości tego pierwiastka z odpadów nie powinny stanowić zagrożenia dla środowiska.



Rysunek 4. Średnie oznaczone ilości wymywanych pierwiastków w mg na kg suchej masy.

5. Podsumowanie

Wśród badanych próbek, najczęściej oznaczanym pierwiastkiem był cynk. Największa jego ilość oznaczona została w mule z oczyszczania spalin metodą mokrą, a jego średnie uwalnianie wynosiło 28.526 mg z jednego kilogram suchego materiału. Taka ilość zanieczyszczenia cynkiem dopuszczalna jest w glebach kategorii IV, czyli glebach, które przeznaczone są m.in. jako tereny dróg publicznych. Zawartość magnezu i manganu nie są rozpatrywane jako zanieczyszczenie gleb, niezależnie od całkowitej zawartości tych pierwiastków [10]. Stężenia oznaczanych pierwiastków w badanych materiałach nie przekraczają dopuszczalnych ich zawartości więc nie są one szkodliwe dla środowiska. Oznacza to, że odpady hutnicze mogą być wykorzystywane do budowy nowych dróg, które będą w pełni bezpieczne dla otaczającego nas ekosystemu.

Podziękowanie

Autorzy składają podziękowania Zakładowi Odzysku Surowców Madrohut Sp. Z o.o. w Krakowie za możliwość pozyskania próbek z hałd zgromadzonych na terenie zakładu, które zostały poddane analizie w niniejszym artykule.

Literatura:

- [1] P. Wowkonowicz, A. Bojanowicz-Bablok, B. Gworek, Wykorzystanie odpadów z przemysłu wydobywczego i hutnictwa w drogownictwie, Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2018
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowania odpadów
- [3] A. Michniowski, D. Galas, A. Szyszkowska, Znaczenie jonów manganu w procesach fizjologicznych w organizmach żywych, Edukacja Biologiczna Środowiska, 4/2015
- [4] A. Baran, J. Wieczorek „Zawartość cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni”
- [5] 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
- [6] <https://analizygleb.com/magnez/>
- [7] W. Kozioł, Kruszywa do budowy dróg krajowych i samorządowych, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, Katowice 2019
- [8] W.W. Kubiak, J. Gołaś, Instrumentalne metody analizy chemicznej, AKAPIT, Kraków 2005
- [9] W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.
- [11] <https://bip.powiatraciborski.pl/download/1985.pdf>