

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

Badanie kinetyki wymywania pierwiastków (Cu, Pb, Zn) z odpadów przemysłowych w postaci żużla stalowniczego oraz mułu powstałego z mokrego oczyszczania spalin w spalarni śmieci

Research on kinetics of the elements (Cu, Pb, Zn) washing out from the industrial wastes – metallurgical slug and load obtained during wet purification process of combustion gases in the incineration plant in Kraków

Katarzyna Gajda, Paulina Głodzik, Jakub Hebda

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

ABSTRAKT: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące kinetyki uwalniania metali ciężkich (cynk, miedź i ołów) z próbek żużla stalowniczego stanowiącego uboczny produkt procesu wytapiania stali oraz mułu powstałego z mokrego oczyszczania spalin w spalarni śmieci. Analizie poddano materiał pobrany w trakcie wyjazdu technologicznego na terenie Zakładu Odzysku Surowców Madrohut Sp. z o.o. w Krakowie. W pracy przedstawiono charakterystykę próbek, sposób przygotowania ich do badań oraz procedurę analityczną. Ocenę ilości uwalnianych do roztworu metali ciężkich przeprowadzono w oparciu o pomiary woltamperometryczne z wykorzystaniem techniki impulsowej różnicowej DPV (ang. Differential Pulse Voltammetry) oraz elektrody rtęciowej o kontrolowanym wzroście kropli jako elektrody pracującej. Wyniki badań wskazują, że spośród badanych metali, cynk jest metalem, który uwalnia się w największym stopniu, około 25 razy więcej w stosunku do miedzi oraz około 40 razy więcej w stosunku do ołowiu. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że największa ilość badanych metali uwalnia się w czasie pierwszej godziny. Ponadto, dłuższy czas wymywania nie powodował wzrostu stężenia cynku, ołowiu oraz miedzi w wymywanym roztworze.

ABSTRACT: This paper presents the results of a study on the kinetics of heavy metal (zinc, copper and lead) release from samples of steelmaking slag, which is a by-product of the steel smelting process, and sludge generated from wet flue gas treatment at a waste incinerator. The material was analyzed during a process trip at the site of the Madrohut Raw Materials Recovery Plant Ltd. in Krakow. The paper presents the characteristics of the samples, their preparation for testing and the analytical procedure. Evaluation of the amount of heavy metals released into solution was carried out based on voltammetric measurements using Differential Pulse Voltammetry (DPV) and a mercury electrode with controlled droplet growth as the working electrode. The results show that of the metals tested, zinc is the metal that releases the most, about 25 times more than copper and about 40 times more than lead. Analysis of the results obtained showed that the largest amount of the metals tested is released during the first hour. In addition, a longer leaching time did not increase the concentration of zinc, lead and copper in the leached solution.

Słowa kluczowe: kinetyka wymywania, metale ciężkie, odpady przemysłowe, woltamperometria, DPV, CGMDE

1. Wstęp

Żużle stalownicze (konwertorowe) stanowią produkt uboczny procesu wytapiania stali w konwertorach. Żużel opuszczający konwertor stalowniczy występuje w postaci płynnej masy, w której krystalizują m.in. krzemiany wapniowe oraz zanieczyszczenia pochodzące z wsadu, a po zestaleniu przyjmuje postać kruszywa o ciemnoszarym kolorze i kanciastej strukturze. Proces przerobu żużla polega na separacji jego części magnetycznych (złom) od części niemagnetycznych (kruszywo). Istnieje kilka możliwości wykorzystania powyżej opisanych żużli, m.in. do produkcji

materiałów wiążących lub materiałów drogowych. Charakteryzują się niską absorpcją wody oraz wysoką odpornością na zamrażanie. Materiał ten cechuje się wysokim czynnikiem PSV (Polished Stone Value), określającym podatność materiału na polerowanie, co wpływa na dobrą przyczepność kół pojazdów do nawierzchni, w których żużel został zastosowany jako kruszywo. W ich składzie chemicznym dominuje krzem, glin, żelazo oraz wapń i magnez oraz śladowe ilości ołowiu [1,2]. Muł wapniowy z kolei jest produktem powstającym w procesie oczyszczania spalin metodą mokrą tzw. wapienno-gipsową. Podczas oczyszczania spaliny płukane są sorbentem w postaci roztworu węgla wapnia. Poprzez wykorzystanie tej metody możliwe jest usunięcie takich składników jak SO_2 , SO_3 , HCl , HF , a także popiół [3].

Odpady przemysłowe po procesie przerobu składowane są w postaci hałd, w których występuje warstwowe ułożenie materiału. Tak utworzony nasyp należy odpowiednio przerabiać, aby utrzymać prawidłowy poziom wilgotności i docelowo ograniczyć zmianę objętości ziaren kruszywa. Hałdy mogą zawierać substancje stwarzające zagrożenie dla środowiska naturalnego w postaci metali ciężkich. Opady atmosferyczne powodują wymywanie takich związków lub pierwiastków bezpośrednio ze składowanego materiału do środowiska.

Cynk powodujący zanieczyszczenie środowiska pochodzi przede wszystkim z procesów spalania węgla, ropy naftowej i jej produktów oraz ze ścieków komunalnych. Charakteryzuje się on wysoką rozpuszczalnością w wodzie, w związku z tym jego duże ilości są wymywane z odpadów przemysłowych do wód gruntowych. Źródłem cynku w glebach są również preparaty ochrony roślin oraz nawozy. Związki cynku mają drażniące działanie na błony śluzowe, w większych stężeniach powodując oparzenia. Wdychanie dymu zawierającego związki cynku w ilości większej niż 15 mg/m^3 powietrza może powodować wystąpienie choroby przypominającej objawami grypę, nazywanej „gorączką odlewników”. Uznawany jest za czynnik rakotwórczy. Dopuszczalne stężenie cynku w wodach powierzchniowych nie powinno przekraczać 0.2 mg/l [4,5].

W organizmie człowieka miedź pełni różne funkcje. Z jednej strony bierze czynny udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych oraz regulacji metabolizmu, natomiast jej nadmiar może powodować uszkodzenie nerek, wątroby, zmniejszenie stężenia hemoglobiny, zaburzenia psychiki. Miedź gromadząca się w organizmie pochodzi głównie ze spożywanych roślin, pochodzących z terenów, które narażone są na emisje metalami ciężkimi. Innym źródłem miedzi w organizmie może być woda o niskiej twardości, bądź też niskim pH, która dostarczana jest poprzez miedzianą instalację wodociągową. Dopuszczalne stężenie miedzi w wodach gruntowych wynosi $20 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$, w wodzie pitnej $50\text{--}1000 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$, a w ściekach doprowadzanych do wód $500 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ [4,6].

Zanieczyszczenia środowiska ołowiem pochodzą głównie z hut ołowiu, cynku, miedzi, zakładów produkujących akumulatory, przemysłu transportowego. Pierwiastek ten przedostaje się do organizmu człowieka głównie poprzez skórę oraz układ oddechowy, a w mniejszym stopniu przez układ pokarmowy wraz z żywnością oraz wodą. Zatrucie organizmu ołowiem często objawia się zaburzeniami układu krwionośnego, a także ośrodkowego układu nerwowego. Szczególnie narażonymi na zatrucie ołowiem są organizmy młode, o słabo wykształconej barierze krew-mózg. Jest uznawany za pierwiastek silnie toksyczny, mutagenny (może powodować raka oraz przechodzić przez łożysko). W wodzie pitnej dopuszczalnym stężeniem ołowiu jest zakres do 0.1 mg/l [4,7,8].

W pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki uwalniania cynku, miedzi i ołowiu z odpadów przemysłowych w postaci żużla stalowniczego oraz mułu powstałego z mokrego oczyszczania spalin w spalarni śmieci. Próbkę przeznaczoną do analizy zostały pobrane w Zakładzie Odzysku Surowców Madrohut Sp. z o.o. w Krakowie. Główną działalnością przedsiębiorstwa jest przetwarzanie odpadów przemysłowych tj. żużli wielkopieczowych, odpadów hutniczych. Po przejściu przez linię przerobu materiały te mogą być finalnie stosowane jako kruszywa dla drogownictwa czy budownictwa. Kolejnym pozyskiwanym materiałem jest złom, który po procesie przetopu znajduje zastosowanie w przemyśle hutniczym i odlewniczym [9].

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki

Chlorek potasu KCl (cz.d.a.) oraz kwas azotowy 65% HCl (cz.d.a) zostały zakupione w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. (Polska). Roztwory wzorcowe do ASA (Absorpcyjna Spektroskopia Atomowa) cynku, miedzi i ołowiu o stężeniu 1000 mg/l zostały dostarczone przez firmę Sigma-Aldrich i rozcieńczone wodą podwójnie destylowaną do żądanego stężenia bezpośrednio przed oznaczeniem. We wszystkich pomiarach wykorzystano wodę podwójnie destylowaną (pH=5.85, przewodnictwo 4.61 $\mu\text{S/cm}$).

2.2. Aparatura

Do przygotowania naważek próbek wykorzystano wagę analityczną RADWAG – AS 60/220.X2 o dokładności pomiaru ± 0.00001 . Do pomiarów przewodnictwa wykorzystano konduktometr Crison EC- Meter Basic 30. Oznaczenie wartości pH wody podwójnie destylowanej oraz roztworów uzyskiwanych w trakcie wmywania Zn, Cu i Pb dokonano przy użyciu pH-metru pH/Ion meter firmy Elmetron (Polska) model CPI-505 z kombinowaną elektrodą szklaną. Pomiar elektrochemiczny przeprowadzono z wykorzystaniem statywu elektrodowego mtm-anko, model M164D / M164D(FC) połączonego z analizatorem firmy mtm-anko, model M161E. Jako elektrodę pracującą zastosowano kroplową elektrodę rtęciową o kontrolowanym wzroście kropli CGMDE (Controlled Growth Mercury Drop Electrode) firmy mtm-anko. Odtlenianie układu zrealizowano poprzez przepłukanie argonem (5N) przez 3 minuty.

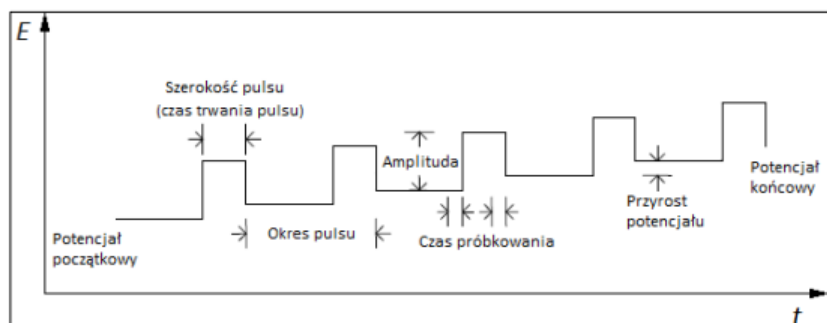
2.3. Przygotowanie próbek

Próbki pobrane zostały do pojemników polipropylenowych, z hałd w sposób reprezentatywny, z miejsc oddalonych od brzegów nasypu, 24 października 2023r. o godzinie 10:50. Bezpośrednio po pobraniu próbki poddane zostały suszeniu w warunkach laboratoryjnych przez okres 7 dni. Po suszeniu mułu oraz żużla stalowniczego dokonano ich homogenizacji poprzez utarcie w młynku agatowym, po czym na wadze analitycznej odważono 0.5 g badanego materiału. Do każdej z naważek dodano za pomocą pipety 25 ml wody podwójnie destylowanej o wartości pH=5.85 i przewodnictwie właściwym równym 4.61 $\mu\text{S/cm}$. Próbki pozostawiono na okres odpowiednio 1, 24 oraz 168 godziny, okresowo mieszając powstałą zawiesinę. Po upływie zadanego czasu, próbki odwirowano z prędkością 2500 obr/min przez okres 10 minut, po czym za pomocą pipety automatycznej zebrano roztwór nad osadu. Wykonano pomiary przewodnictwa i pH każdego z roztworów, a następnie utrwalono ich skład poprzez zakwaszenie stężonym kwasem azotowym (V) do pH w zakresie 3-5 oraz przechowywano w lodówce do czasu analizy.

2.4. Procedura pomiarowa

Kinetykę uwalniania pierwiastków analizowano woltamperometrycznie, z wykorzystaniem techniki DPV– pulsowej różnicowej.

Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV, ang. Differential Pulse Voltammetry) to technika elektrochemiczna, która ze względu na dużą czułość, wynikającą z zastosowania pulsowej zmiany potencjału przyłożonego do elektrody pracującej, posiada duże zastosowanie w analizie chemicznej. Na **Rysunku 1** przedstawiona została typowa funkcja przykładanego w DPV potencjału.



Rysunek 1. Zmiany potencjału polaryzacji elektrody pracującej w pulsowej voltametrii różnicowej.

Parametry techniki impulsowej różnicowej podczas oznaczania cynku, miedzi i ołowiu:

- potencjał początkowy (E_p): -1200 mV,
- potencjał końcowy (E_k): 0 mV,
- wartość schodka potencjału (E_s): 3 mV
- wartość amplitudy impulsu (dE): 50 mV
- zakres prądowy: 10 μ A

Kalibrację metody prowadzono metodą trzykrotnego dodatku wzorca, dodając do naczynka pomiarowego, wypełnionego 5 ml r-ru 0.1 M KCl odpowiednie ilości wzorców. Do analizy wykorzystano wzorce o następujących stężeniach:

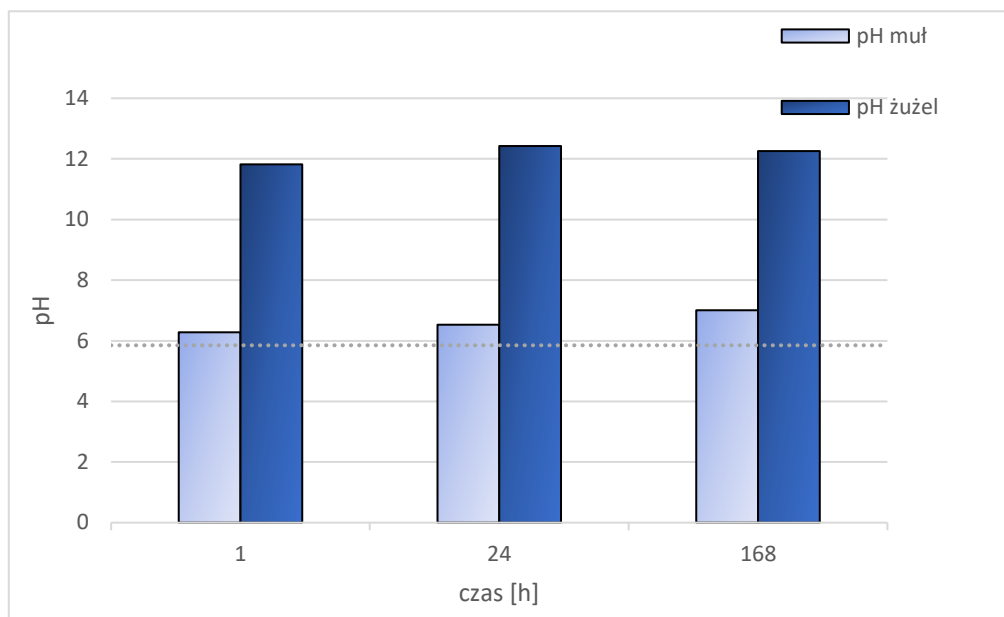
- Zn - 100 ppm
- Pb - 10 ppm
- Cu - 10 ppm

W ramach eksperymentu zarejestrowano krzywe voltamperometryczne DPV. Dla wszystkich analizowanych próbek dopasowano tło próbki do krzywych, przeprowadzono odjęcie tła.

3. Wyniki badań z dyskusją

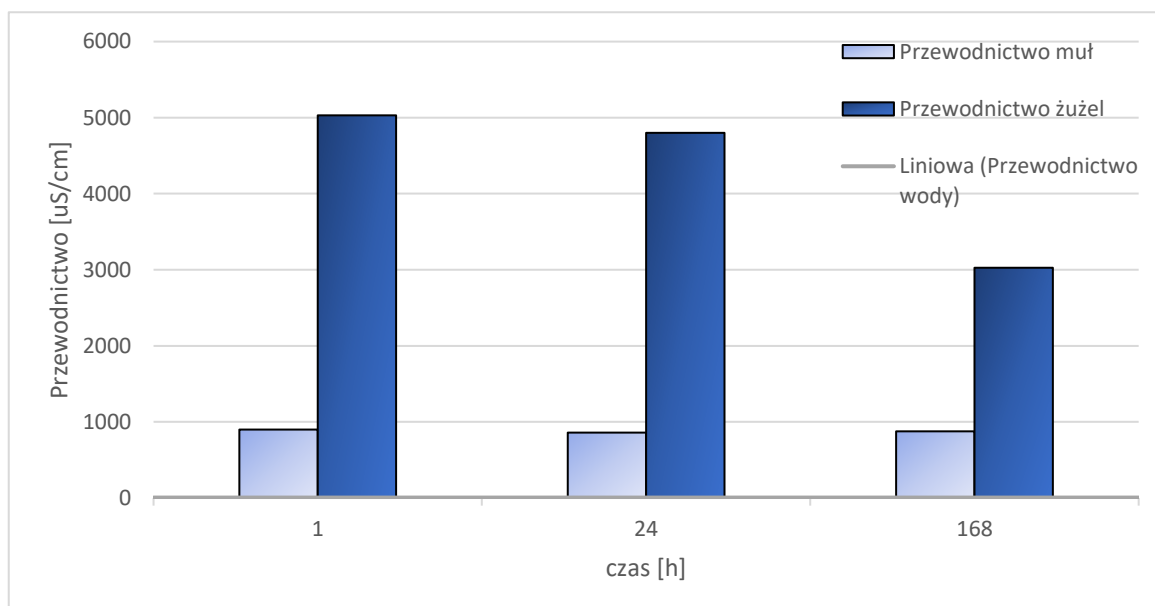
3.1. Pomiar pH i przewodnictwa

Zależność pH roztworów od czasu wymywania Zn, Cu i Pb zobrazowana została na **Rysunku 2**. Wartość pH wody podwójnie destylowanej użytej w badaniach wynosiło 5.85. Wartości pH dla próbek mułu po czasie wymywania 1h, 24h, 168h wynosiły odpowiednio 6.28, 6.53, 7.01. Analogicznie, dla próbek żużla otrzymano wartości 11.82, 12.43, 12.26. Przewodnictwo wody podwójnie destylowanej wynosi 4.61 μ S/cm. Z wykresu wynika, że pH dla próbek żużla było znacznie wyższe niż używanej do testów wody. W przypadku mułu, pH początkowo wykazywało niewielką różnicę w stosunku do wody destylowanej, która zwiększała się wraz ze wzrastającym się czasem wymywania.



Rysunek 2. Zależność pH wody podwójnie destylowanej od czasu wmywania cynku, miedzi i ołowiu.

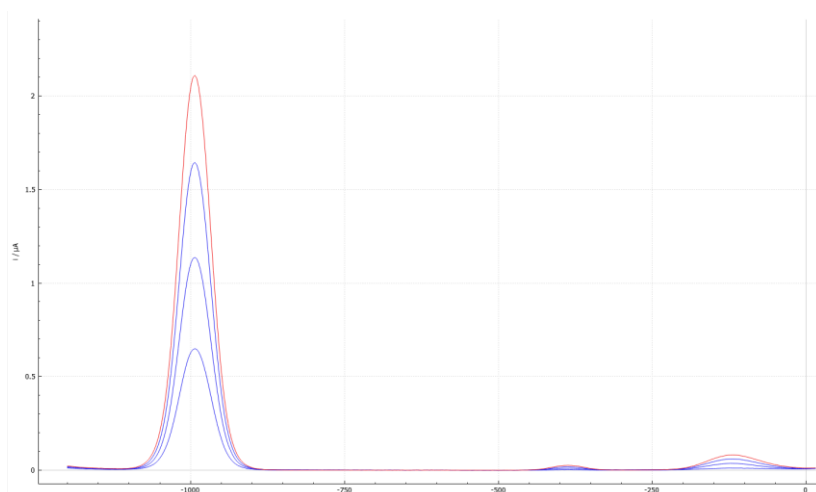
Z kolei na **Rysunku 3** zobrazowano zależność przewodnictwa roztworów od czasu wmywania analizowanych metali. Wykonano pomiary przewodnictwa badanych roztworów po czasie wmywania 1h, 24h, 168h, które wynoszą odpowiednio dla mułu 900, 860, 876 $\mu\text{S}/\text{cm}$ oraz dla żużla 5030, 4800, 3027 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Przewodnictwo roztworów próbek mułu i żużla jest znacznie wyższe w stosunku do przewodnictwa użytej wody. Zjawisko to można tłumaczyć przechodzeniem jonów z próbek pobranych z hałd do roztworów. W zależności od czasu wmywania następuje obniżenie wartości przewodnictwa dla żużla, co może być spowodowane wytrącaniem się trudno rozpuszczalnych soli.



Rysunek 3. Zależność przewodnictwa roztworu od czasu wmywania.

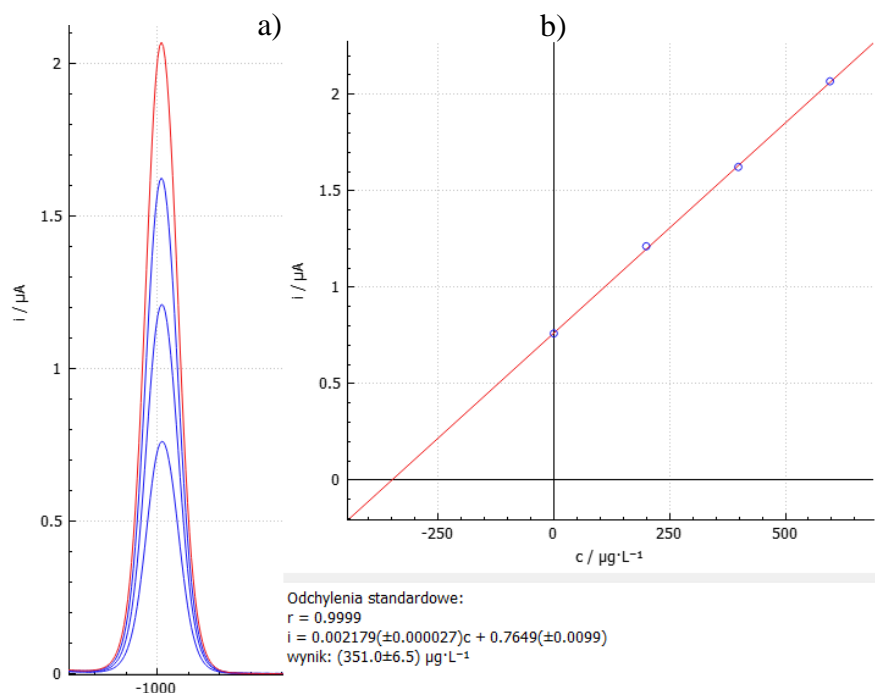
3.2. Oznaczanie woltamperometryczne

W analizie woltamperometrycznej dokonano ilościowego oznaczenia 3 metali należących do grupy metali ciężkich, tj. cynk, ołów oraz miedź. **Rysunek 4** przedstawia woltamogram próbki mułu po 1h wmywania. Pierwszy zestaw pików występujący przy potencjale około -992 mV pochodzi od jonów cynku. Jony ołowiu są reprezentowane przez zestaw pików występujący przy potencjale -385 mV. Zestaw pików występujący przy potencjale ok. -120 mV przypisuje się jonom miedzi. Występowanie pików przy ujemnych potencjałach świadczy o tym, że na powierzchni elektrody zachodzi reakcja redukcji.



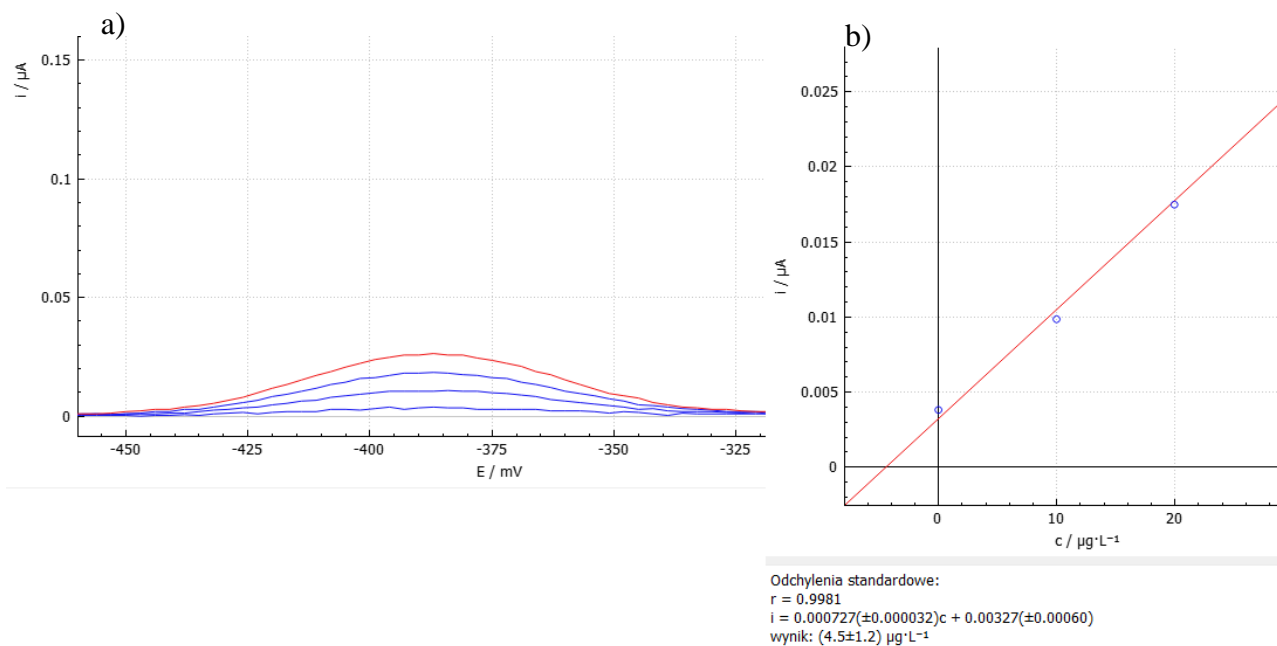
Rysunek 4. Woltamogram próbki mułu po czasie 1h.

Rysunek 5a przedstawia wycinek woltamogramu, zawierający zestaw pików dla jonów cynku. Na **Rysunku 5b** przedstawiono krzywą kalibracji odpowiadającą pikom przedstawionym na **Rysunku 5a**.



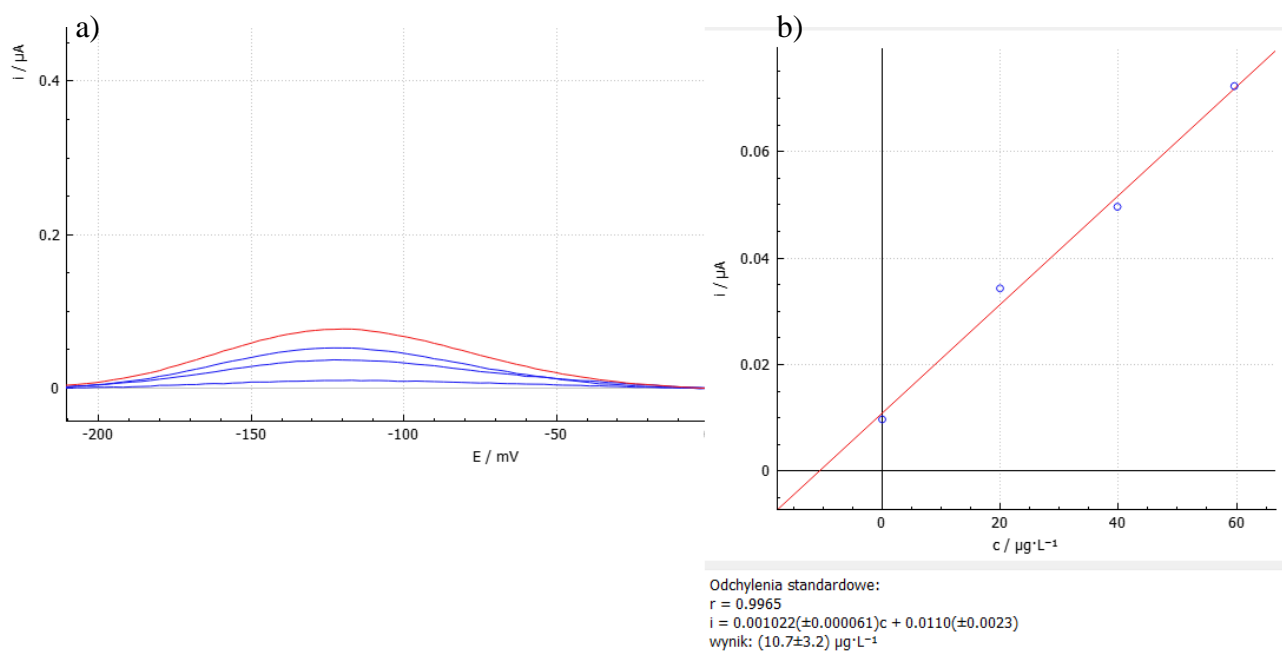
Rysunek 5 a) Sygnał dla redukcji cynku oraz b) krzywa kalibracyjna dla próbki mułu po godzinie wmywania

Widoczny jest (**Rysunek 5a**) znaczny sygnał pochodzący od cynku, a jego zawartość w próbkach w porównaniu z innymi metalami jest najwyższa.



Rysunek 6. a) Sygnał dla redukcji ołowiu oraz b) krzywa kalibracyjna dla próbki mułu po tygodniu wymywania.

Z **Rysunku 6 a)** wynika, że sygnał pochodzący od ołowiu jest niższy w porównaniu z cynkiem, jednak widać, że pierwiastek ten występuje w badanej próbce.



Rysunek 7. a) Sygnał dla redukcji miedzi oraz b) krzywa kalibracyjna dla próbki mułu po 24 godzinach wymywania.

Na podstawie woltamogramu (**Rysunek 7a**) stwierdzono również obecność miedzi w próbce. Z użyciem tej samej metodyki dokonano analizy dla wszystkich jonów, a ich stężenia przedstawiono w poniższej tabeli (**Tabela 1**).

Tabela 1. Stężenia danych jonów w analizowanych próbkach.

Materiał	Muł			Żużel			
	Czas wymywania [h]	1	24	168	1	24	168
Stężenie Zn ²⁺ [μg/ml]		351 ± 7	295.6 ± 7.8	264.3 ± 5.7	196.3 ± 7.8	191.3 ± 3.9	183 ± 12
Stężenie Pb ²⁺ [μg/ml]		8.3 ± 9.1	7.79 ± 0.75	4.1 ± 1.1	5.38 ± 0.43	7.05 ± 0.17	5.17 ± 0.62
Stężenie Cu ²⁺ / Cu ⁺ [μg/ml]		14.2 ± 2.6	13.8 ± 3.4	8.0 ± 1.1	8.43 ± 0.71	11.0 ± 2.9	8.0 ± 1.4

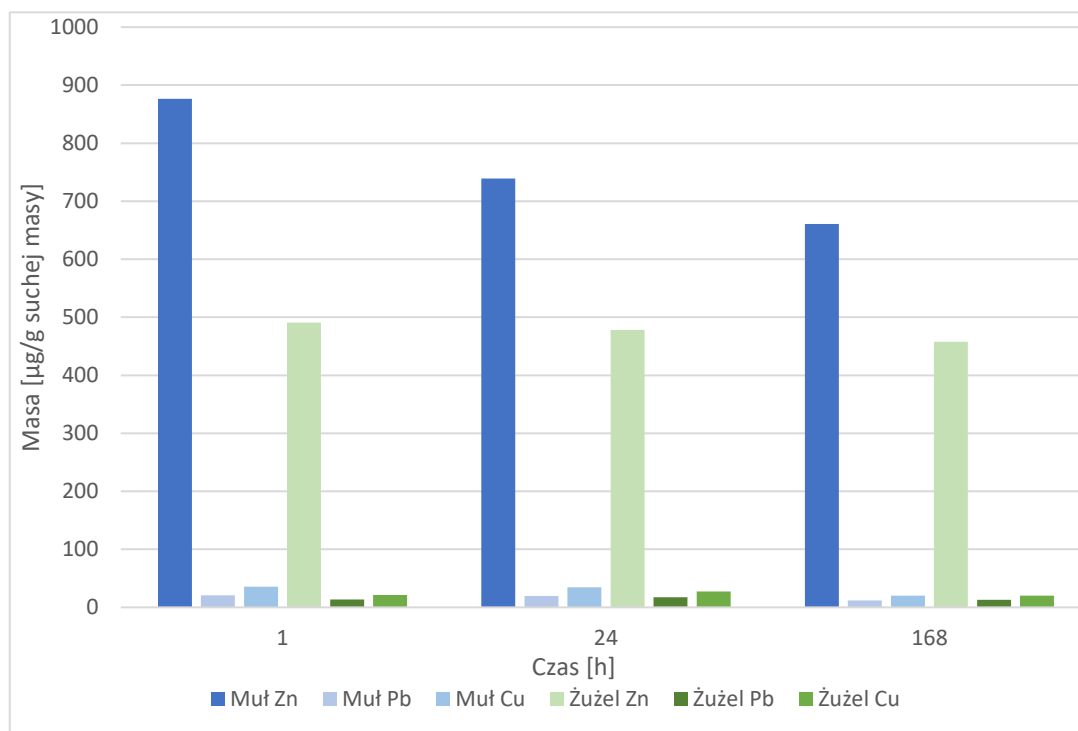
Następnie, biorąc pod uwagę rozcieńczenie próbki oraz użytą w toku przygotowania próbki nawagę przeliczono otrzymane wyniki tak, aby otrzymać masę wymywanych pierwiastków zawartą w jednym gramie materiałów. Wyniki zestawiono w poniższej tabeli (**Tabela 2**).

Tabela 2. Wyznaczone zawartości jonów metali ciężkich w badanych próbkach.

Materiał	Muł			Żużel			
	Czas wymywania [h]	1	24	168	1	24	168
Stężenie Zn ²⁺ [μg/g]		878 ± 17	739 ± 20	661 ± 14	491 ± 20	478 ± 10	458 ± 30
Stężenie Pb ²⁺ [μg/g]		21 ± 23	19 ± 2	10 ± 3	13 ± 1	18 ± 1	13 ± 2
Stężenie Cu ²⁺ /Cu ⁺ [μg/g]		36 ± 7	35 ± 9	20 ± 3	21 ± 2	28 ± 7	20 ± 4

Otrzymane wyniki przedstawiono na poniższym histogramie (Rysunek 8). Wyniki badań wskazują, że spośród badanych metali, cynk jest metalem, który uwalnia się w największym stopniu, około 25 razy więcej w stosunku do miedzi oraz około 40 razy więcej w stosunku do ołowiu. Analiza otrzymanych wyników wykazała, że największa ilość badanych metali uwalnia się w czasie pierwszej godziny. Ponadto, dłuższy czas wymywania nie powodował wzrostu stężenia cynku, ołowiu oraz miedzi w wymywanym roztworze. W przypadku cynku w ciągu pierwszej godziny z próbki żużla wymywa się 490.8 μg/g, natomiast z próbki mułu 876.3 μg/g. Analogicznie, dla ołowiu wartości te dla próbek żużla i mułu wynoszą odpowiednio 13.5 oraz 20.8 μg/g. Dla miedzi uzyskano wyniki: 21.1 μg/g dla próbki żużla oraz 35.5 μg/g dla próbki mułu. Spadek zawartości cynku w badanych roztworach

próbek żużla oraz mułu może sugerować, że do roztworów wodnych zaabsorbowały zostały dwutlenek węgla, przez co część jonów została wytrącona w postaci osadów. Można także zaobserwować, że w ciągu pierwszej godziny wymywania większość metali ciężkich uwalnia się do wody, a dłuższy czas wymywania nie powoduje zwiększenia stężenia metali ciężkich.



Rysunek 8. Ilość cynku, miedzi i ołowiu uwalniana do roztworu po czasie 1h, 24h, 168h z jednego grama próbki mułu i żużla stalowniczego.

4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono badanie kinetyki wymywania metali (Cu, Pb, Zn) z hałd przemysłowych. Badanie zawartości poszczególnych metali w wymywanych roztworach wykonano woltamperometrycznie, za pomocą techniki DPV. Wyniki wykazały, że metalem który wymywa się z hałd w największej ilości jest cynk, a w najmniejszej ilości ołów. Stężenie badanych metali malało z czasem wymywania, co przypisano procesowi absorpcji dwutlenku węgla z powietrza oraz tworzeniu przez metale nierozpuszczalnych soli w anionem węglanowym. W artykule przedstawiono fakt, że z hałdy przemysłowej, na którą oddziałują opady atmosferyczne do środowiska, a głównie do wód powierzchniowych wymywane są znaczne ilości metali. Badanie kinetyki wykazało największą wymywalność, w przypadku badanych metali, w ciągu pierwszej godziny opadów. Dla badanych próbek środowiskowych, muł okazał się być bardziej nasycony badanymi metalami ciężkimi. Należy monitorować ścieki wodne w pobliżu takich składowisk, w celu weryfikacji stężenia występujących w nich metali. Zbyt wysokie stężenia mogą mieć szkodliwy wpływ dla organizmów żywych.

Literatura

- [1] E. Milewska, I. Żabińska „Technologie utylizacji żużli metalurgicznych- Studium Literaturowe”. 2014
- [2] Władysław Gardziejczyk, Marta Wasilewska „Odporność na polerowanie mieszanek mineralnych na bazie kruszyw drogowych o różnym wskaźniku PSV”, „Drogownictwo” 9/2010
- [3] Krzysztof Galos, Jarosław Szługaj, Anna Burkowicz „Źródła sorbentów wapiennych do odsiarczania spalin w Polsce w kontekście potrzeb krajowej energetyki”, *Polityka Energetyczna* tom 19, 149-170

- [4] Marlena Piontek, Zuzanna Fedyczak, Katarzyna Łuszczyńska, Hanna Lechów „Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów wodnych”, Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe nr 155, Inżynieria Środowiska 2014 Nr 35
- [5] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa 5.11.1991r.
- [6] Dorota Kmak-Kapusta „Migracja miedzi w środowisku przyrodniczym w zasięgu oddziaływania imisji pyłowych Zakładu Przetwórstwa Rud Ołowiuo- Cynkowych Miasteczko Śląskie”.
- [7] Agnieszka OCIEPA-KUBICKA, Ewa OCIEPA „Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi”, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012, t. 15, nr 2, s. 169-180.
- [8] Celina Sikorowska „Występowanie ołowiu w wodach naturalnych w Polsce ze szczególnych uwzględnieniem rejonów przemysłowych i szlaków komunikacji samochodowej”, Roczniki PZH 1966, tom 17 nr 5.
- [9] <http://www.madrohut.pl/>