

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

Badania nad wymywaniem chromu z żużli hałdowanych w zakładzie przetwórstwa odpadów

Research on chromium washing out from slag wastes heap deposited in the wastes processing company

Kinga Izydor, Teresa Matlak, Wiktoria Myśliwiec, Karolina Wtorkowska

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

ABSTRAKT: Artykuł koncentruje się na wpływie rozcieńczonych kwasów; solnego i azotowego na wymywanie chromu z żużli oraz kinetyce tego procesu. Zbadano również wpływ uziarnienia próbki na ilość wymywanego chromu. Próbki żużla stalowniczego oraz żużla ze spalarni pobrano z zakładu zajmującego się przetwórstwem odpadów. W pracy przedstawiono etapy przygotowania próbek oraz przebieg przeprowadzonej analizy. Badania ilościowe uzyskanych roztworów chromu wykonano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA). Za pomocą analizy wyników stwierdzono, że z żużla stalowniczego wymywa się więcej chromu niż w przypadku żużla ze spalarni.

ABSTRACT: The article focuses on the impact of dilute acids, namely hydrochloric and nitric acids, on the leaching of chromium from slag and the kinetics of this process. The influence of sample grain size on the amount of leached chromium was also examined. Samples of steel mill slag and incinerator slag were collected from a waste processing facility. The paper presents the stages of sample preparation and the process of the conducted analysis. Quantitative analysis of the obtained chromium solutions was performed using the method of atomic absorption spectrometry (AAS). The results analysis revealed that more chromium is leached from the steel mill slag compared to incinerator slag.

Słowa kluczowe: żużel, chrom, wymywanie, ASA, kinetyka wymywania

1. Wstęp

1.1. Charakterystyka żużla stalowniczego i żużla ze spalarni

Żużel stalowniczy to główny produkt odpadowy procesu produkcji stali. Można wyróżnić żużle piecowe i żużle kadziowe, w tym żużle z procesów pozapiecowej obróbki ciekłej stali. Żużle piecowe, z konwertyzatorów tlenowych i z łuków piecowych elektrycznych należy uznać za produkt uboczny, ponieważ są one wykorzystywane w budownictwie drogowym [1]. Kruszywo żużłowe charakteryzuje się lepszymi właściwościami fizycznymi i ma większą gęstość niż kruszywo naturalne, jego skład chemiczny również różni się od składu fizycznego kruszywa naturalnego. Pierwiastkami dominującymi w żużlu stalowniczym są żelazo, wapń i krzem. Mimo jego zastosowania w budownictwie drogowym czy jako kruszywa do betonu, żużel stalowniczy jest wykorzystywany w niewielkim stopniu i duże ilości są przechowywane na składowiskach [2].

Żużle ze spalarni są pozostałością usuniętą z pieca po spalaniu odpadów komunalnych. Powinny zawierać nie więcej niż 3% niespalonych substancji, przy odniesieniu wagowym w stosunku do masy wsadu. W skład takiego żużla wchodzi: do 10% żelaza i metali nieżelaznych oraz do 7% frakcji gruboziarnistej i do 83% frakcji drobnoziarnistej, w ramach których wyróżnia się ceramikę, szkło, plastiki, substancje włókniste i drewno. Aby żużel mógł być wykorzystany jako kruszywo sztuczne, nie powinien zawierać substancji niebezpiecznych, takich jak metale ciężkie, siarczany, chlorki czy węglowodory aromatyczne, aby w razie przedostania się do środowiska (np. wodnego) nie spowodować jego zanieczyszczenia. Żużel ze spalarni może mieć zastosowanie w materiałach budowlanych lub drogowych warstwach konstrukcyjnych [3].

1.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna ASA

W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko absorpcji promieniowania przez wolne atomy będące w stanie podstawowym, a długość fali absorbowanego przez nie promieniowania jest wartością charakterystyczną dla oznaczanego pierwiastka. Mierząc osłabienie natężenia promieniowania na skutek absorpcji przez atomy oznaczanego pierwiastka, uzyskujemy informację o jego stężeniu w badanej próbce. Atomowa spektrometria absorpcyjna jest metodą powszechnie stosowaną w przemyśle, ochronie środowiska, kontroli jakości i badaniach naukowych [4].

1.3. Chrom

Chrom jest stalowoszarým, twardym metalem. Naturalny pierwiastek jest mieszaniną czterech izotopów: 50 Cr, 52 Cr, 53 Cr, 54 Cr. W związkach chemicznych występuje na stopniach utlenienia +2, +3 i +6. Związki chromu na szóstym stopniu utleniania są zakwalifikowane jako kancerogenne.

Chrom występuje w przyrodzie w złożach mineralnych, np. w rudzie chromitowej FeCr_2O_4 . Rośliny również mogą zawierać chrom, jednak wyższe koncentracje zdarzają się głównie w roślinach rosnących na glebach wzbogaconych w chrom. Obecność chromu w powietrzu wynika m.in. z emisji ze źródeł przemysłowych. Przyczyną zanieczyszczenia chromem wód i gleby są opady atmosferyczne, wmywanie i wietrzenie skał, odprowadzanie ścieków przemysłowych itp.

Związki chromu znalazły swoje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu np. w procesach galwanicznych do chromowania ochronnego lub dekoracyjnego przedmiotów stalowych. W postaci chromu technicznego lub żelazochromu używany jest jako dodatek do stali odpornych na korozję – stali narzędziowych i konstrukcyjnych. Związki chromu sześciowartościowego znajdują zastosowanie jako pigmenty do produkcji farb mineralnych stosowanych m.in. w przemyśle ceramicznym, stosuje się je w przemyśle chemicznym np. jako katalizatory w procesach polimeryzacji, czy też w garbarstwie [5].

2. Metodyka badań

2.1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- Sita 0,38mm oraz 0,43mm
- Waga laboratoryjna firmy Radwag
- Pipety automatyczne o różnej objętości
- Kolby 250ml, 25ml
- Pojemniki z tworzywa sztucznych
- Wirówka MPW-260
- Aparat do pomiarów ASA firmy Perkin Elmer 3110

2.2. Przygotowanie próbek

Próbki pobranych z hałd, żużli ze spalarni odpadów komunalnych oraz stalowniczych, po przewiezieniu do laboratorium poddano procesowi suszenia w temperaturze pokojowej w czasie 7 dni.

Po osuszeniu próbki wstępnie poddano procesowi homogenizacji w moździerzu agalitomym, a następnie przesiewano je na sitach 0.38mm oraz 0.43mm. Do badań wykorzystano frakcję pośrednią 0.38 – 0.43mm oraz frakcję grubą > 0.43mm.

Następnie do zlewek naważono po 2.5g każdej frakcji z obu żużli.

2.3. Proces wymywania

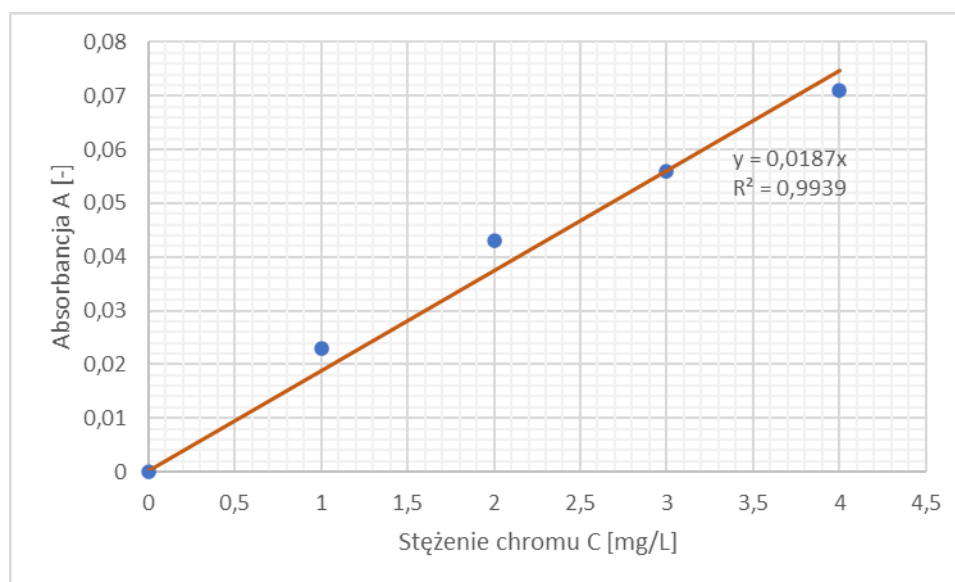
Przygotowano po 500ml roztworów 5% kwasu solnego, 10% kwasu solnego, 5% kwasu azotowego(V), oraz 10% kwasu azotowego(V). Następnie kolejno odważone próbki zalewano roztworami przygotowanych kwasów i umieszczano na wytrząsarce. Do każdej zlewki dodano po 20 ml roztworu. Czas wytrząsania zawiesin żuzli wynosił 1h, 3h, 6h, 12h i 24h.

Po upływie odpowiedniego czasu próbki odwirowywano i zebrany nadsącz przenoszono do kolb 25ml oraz dopełniano wodą redestylowaną do kreski, a następnie przeniesiono do pojemników. Tak otrzymano 80 próbek (po 16 próbek dla każdej serii czasowej).

2.4. Pomiar stężenia chromu metodą ASA

Do oznaczenia chromu w uzyskanym nadsączu wykorzystano przyrząd do atomowej spektrometrii absorpcyjnej Perkin Elmer 3110 stosując technikę płomieniową z wykorzystaniem palnika acetylen-tlen oraz lampy katodowej.

Przed oznaczaniem przygotowano krzywą kalibracyjną na podstawie odpowiednich wzorców chromu. Otrzymałą krzywą wraz z równaniem oraz wartością R^2 przedstawiono na **Rysunku 1**.



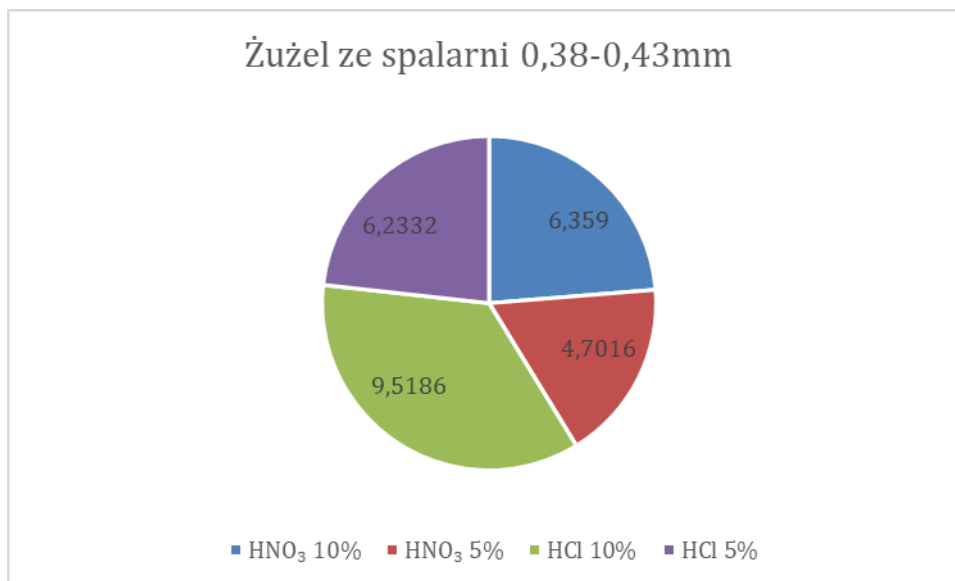
Rysunek 1. Otrzymana krzywa kalibracyjna.

Przygotowane wcześniej próbki rozcieńczono 20 razy w celu zmieszczenia się w zakresie liniowości metody. Następnie przystąpiono do pomiarów próbek.

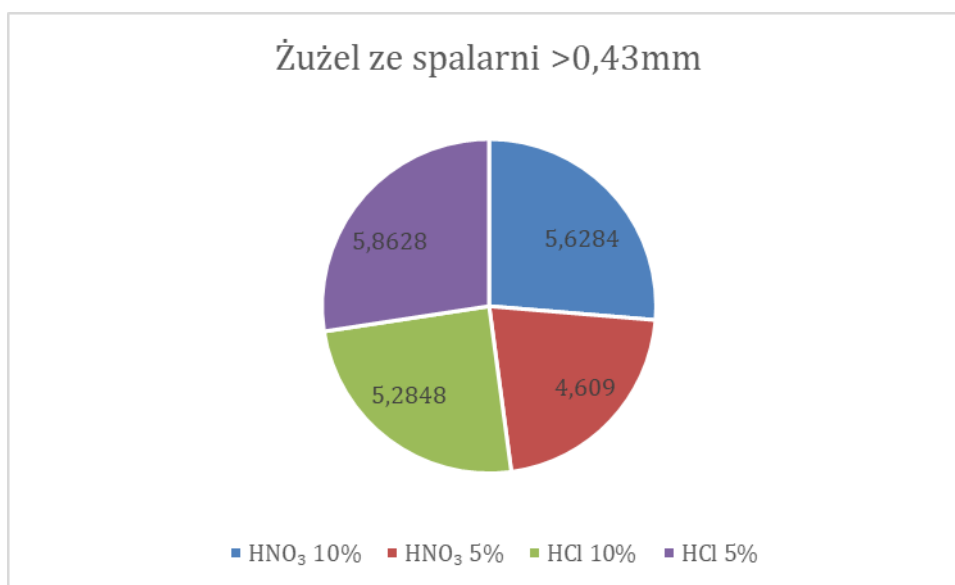
3. Omówienie wyników

3.1. Wpływ stężenia i rodzaju kwasu na wymywanie chromu z żuzli

Na **Rysunkach 2-5** przedstawiono zależność ilości wymywania chromu z żuzli od stężenia i rodzaju kwasu.



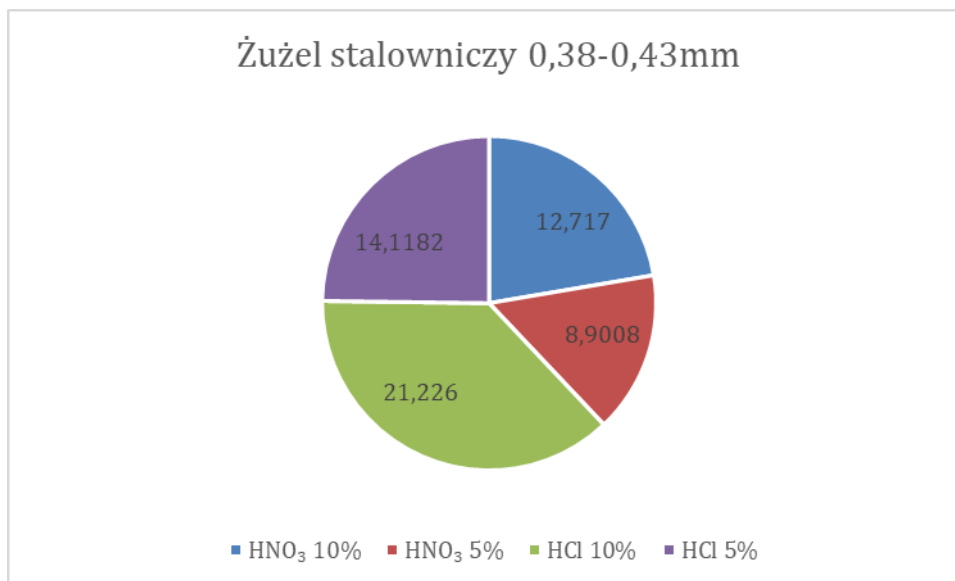
Rysunek 2. Zależność ilości wmywanego chromu od rodzaju i stężenia kwasu dla żużla ze spalarni 0.38-0.43mm.



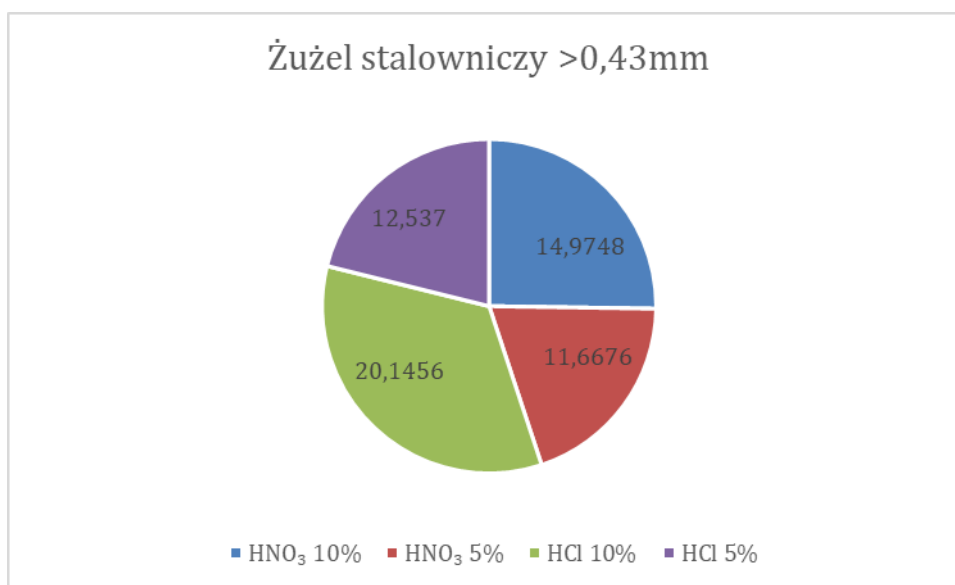
Rysunek 3. Zależność ilości wmywanego chromu od rodzaju i stężenia kwasu dla żużla ze spalarni >0.43mm.

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że dla żużla ze spalarni o frakcji 0.38 – 0.43mm największą ilość chromu wmywa 10% kwas solny. 10% kwas azotowy (V) wmywa porównywalną ilość chromu jak 5% kwas solny, natomiast najniższym wmywaniem chromu charakteryzuje się 5% kwas azotowy (V).

Z kolei dla żużla ze spalarni o frakcji większej niż 0.43mm największą ilość chromu wmywa 5% kwas solny, podobne wartości zaobserwowano dla 10% kwasu azotowego (V) oraz 10% kwasu solnego. Tak samo jak w przypadku żużla ze spalarni o frakcji 0.38 – 0.43mm najslabsze wmywanie zaobserwowano dla 5% kwasu azotowego (V).



Rysunek 4. Zależność ilości wmywanego chromu od rodzaju i stężenia kwasu dla żużla stalowniczego 0.38-0.43mm.



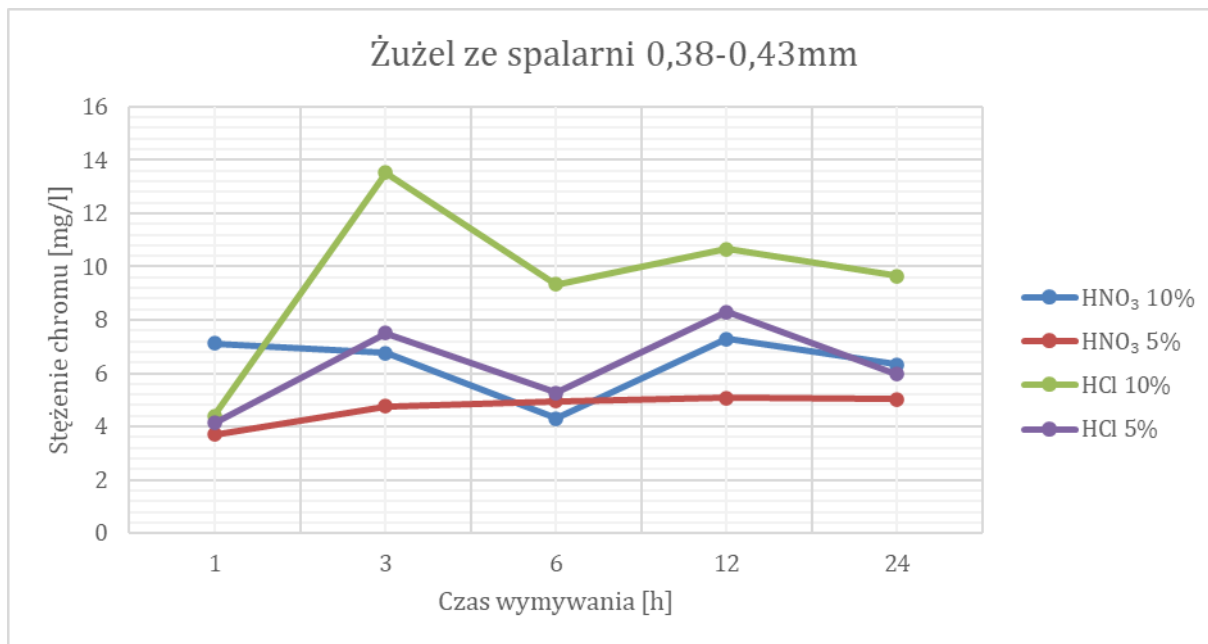
Rysunek 5. Zależność ilości wmywanego chromu od rodzaju i stężenia kwasu dla żużla stalowniczego >0.43mm.

Na podstawie uzyskanych rezultatów ustalono, że dla żużla stalowniczego o frakcji 0.38 – 0.43mm największą ilość chromu wmywa 10% kwas solny, a średnie stężenie chromu przekracza 21 mg/l. Przy użyciu kwasu solnego o stężeniu 5% wmyto chrom w ilości 14 mg/l. W przypadku 10% kwasu azotowego (V) średnie stężenie chromu wynosi około 12 mg/l. Najgorszą skuteczność ługowania ma 5% kwas azotowy (V).

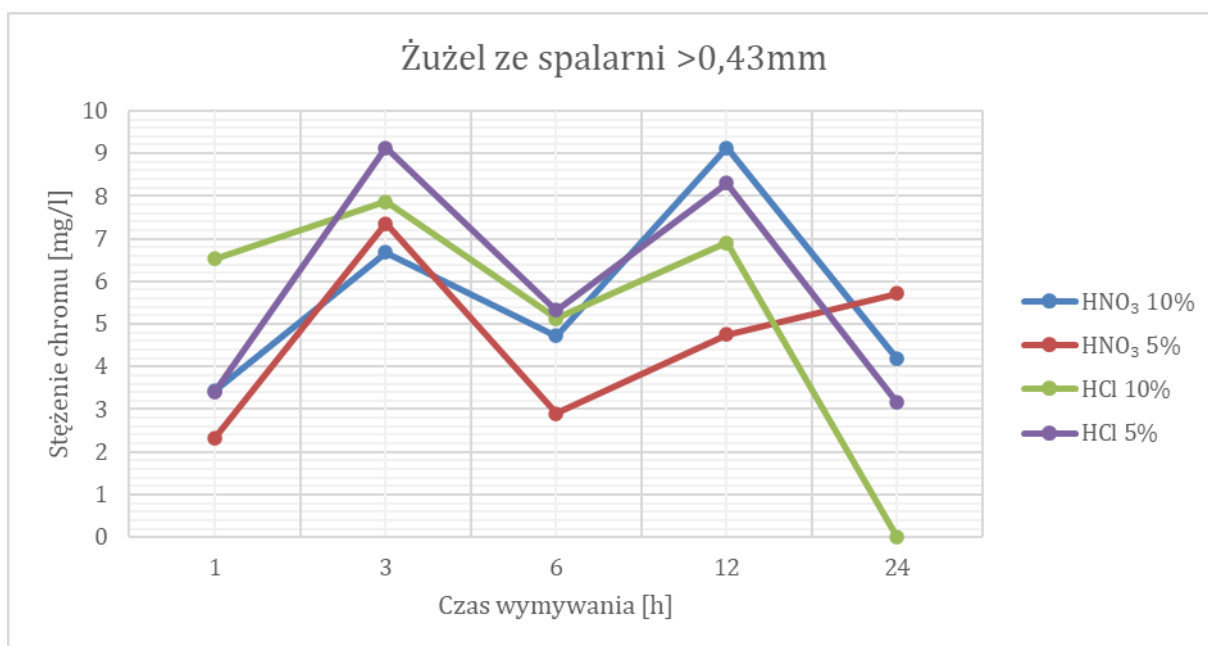
Natomiast dla żużla stalowniczego o frakcji większej niż 0.43mm największą ilość chromu wmywa również 10% kwas solny. Tym razem 10% kwas azotowy (V) wmył więcej chromu niż 5% kwas solny. Średnie stężenie chromu wmytego 5% kwasem azotowym (V) jest mniejsze niż 12 mg/l.

3.2. Kinetyka wmywania

Na **Rysunkach 6-9** przedstawiono kinetykę procesu wmywania chromu.



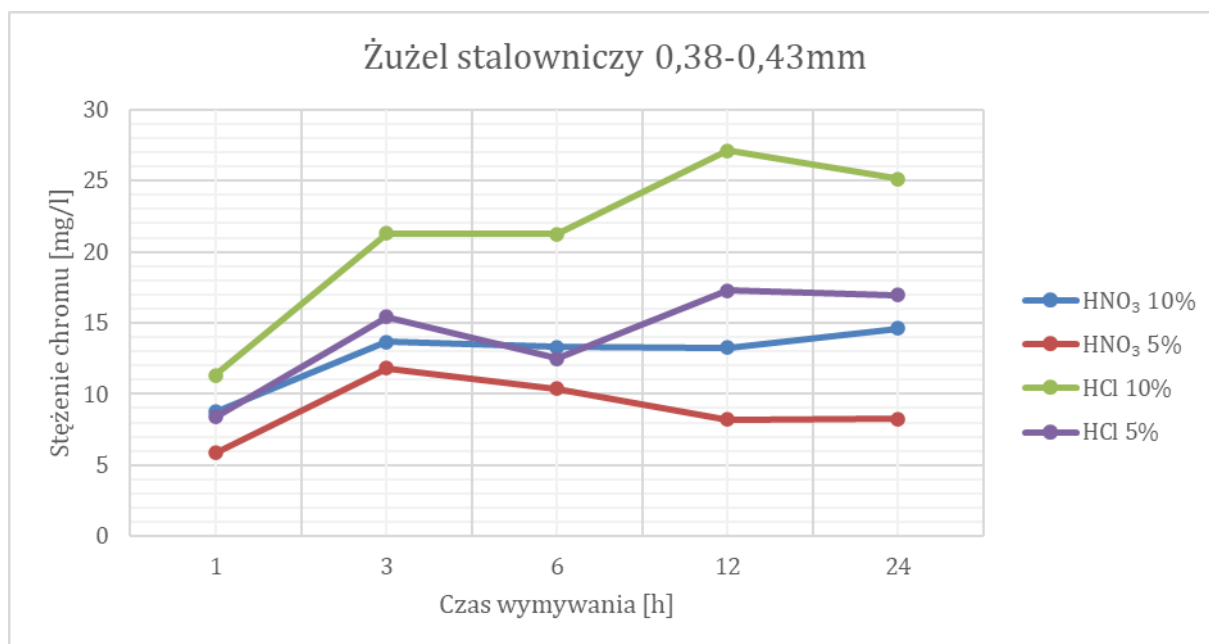
Rysunek 6. Kinetyka procesu wmywania dla żużla ze spalarni 0.38 – 0.43mm.



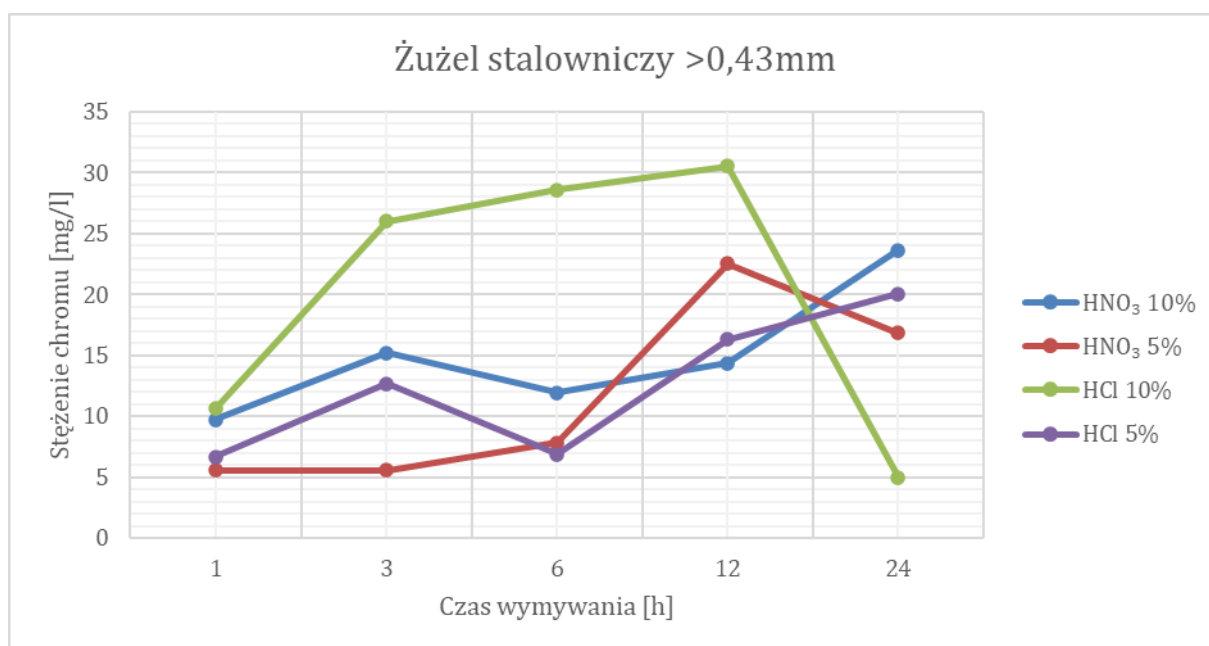
Rysunek 7. Kinetyka procesu wmywania dla żużla ze spalarni >0.43mm.

W oparciu o **Rysunki 6 i 7**, ilustrujące kinetykę procesu wmywania chromu stwierdzono, że dla żużla ze spalarni o frakcji 0.38 – 0.43mm najlepsze ługowanie następuje przy zastosowaniu 10% kwasu solnego po 3 godzinach. W przypadku pozostałych kwasów najwięcej chromu wmyto po 12h. Dla 10% kwasu azotowego (V) najmniejsza ilość chromu jest wmywana po 6 godzinach, dla pozostałych kwasów jest to 1 godzina. Jednocześnie zaobserwowano, że dla żużla ze spalarni o frakcji większej niż 0.43mm najlepsze ługowanie następuje po 3 godzinach w 5% kwasie solnym oraz po 12 godzinach

w 10% kwasie azotowym (V). Najmniejsze stężenie chromu otrzymano po 24 godzinach stosując 10% kwas solny.



Rysunek 8. Kinetyka procesu wmywania dla żużla stalowniczego 0.38 – 0.43mm.



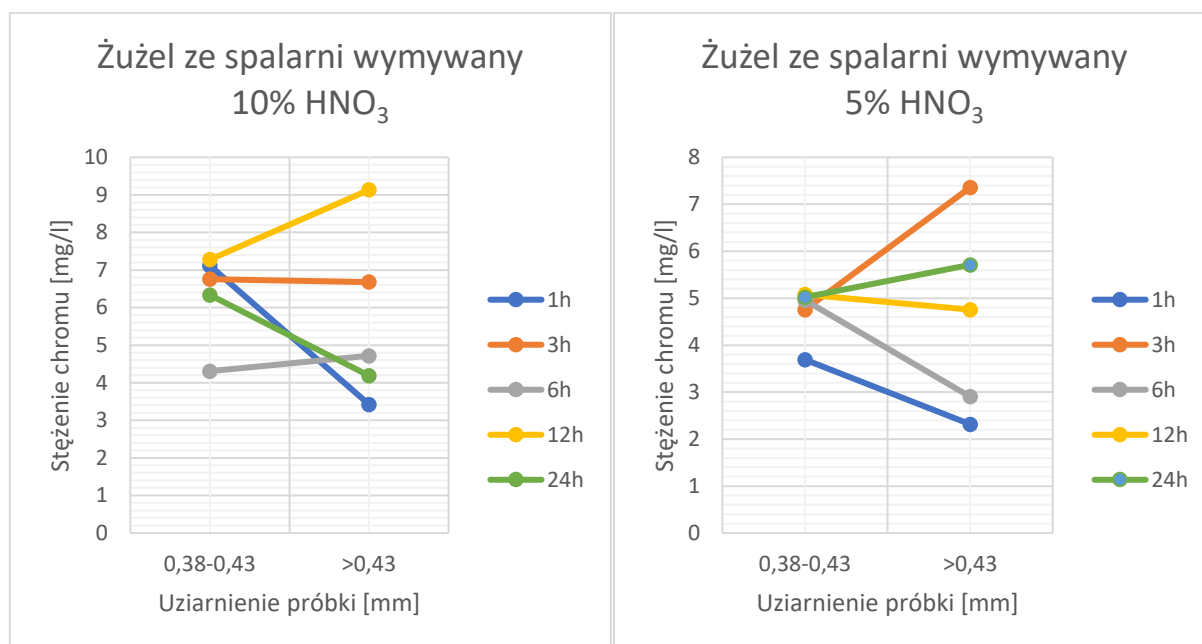
Rysunek 9. Kinetyka procesu wmywania dla żużla stalowniczego >0.43mm.

W oparciu o powyższe rezultaty zaobserwowano, że dla żużla stalowniczego o frakcji 0.38 – 0.43mm najlepsze ługowanie następuje po 12 godzinach w 10% kwasie solnym. Stężenie chromu wmywanego po 3 i 6 godzinach w 10% kwasie solnym ma podobne wartości. Ta sama sytuacja ma miejsce podczas wmywania chromu w 10% kwasie azotowym (V). Najmniej wmytego chromu z żużla zauważono po 1 godzinie przetrzymywania w kwasach.

Dla żuźla stalowniczego o frakcji większej niż 0.43mm najlepsze ługowanie również następuje po 12 godzinach w 10% kwasie solnym. W przypadku kwasów azotowych (V) im dłużej żużel był w nich przetrzymywany tym więcej chromu zostało wmyte. Najmniej wmytego chromu zaobserwowano po 24 godzinach w 10% kwasie solnym.

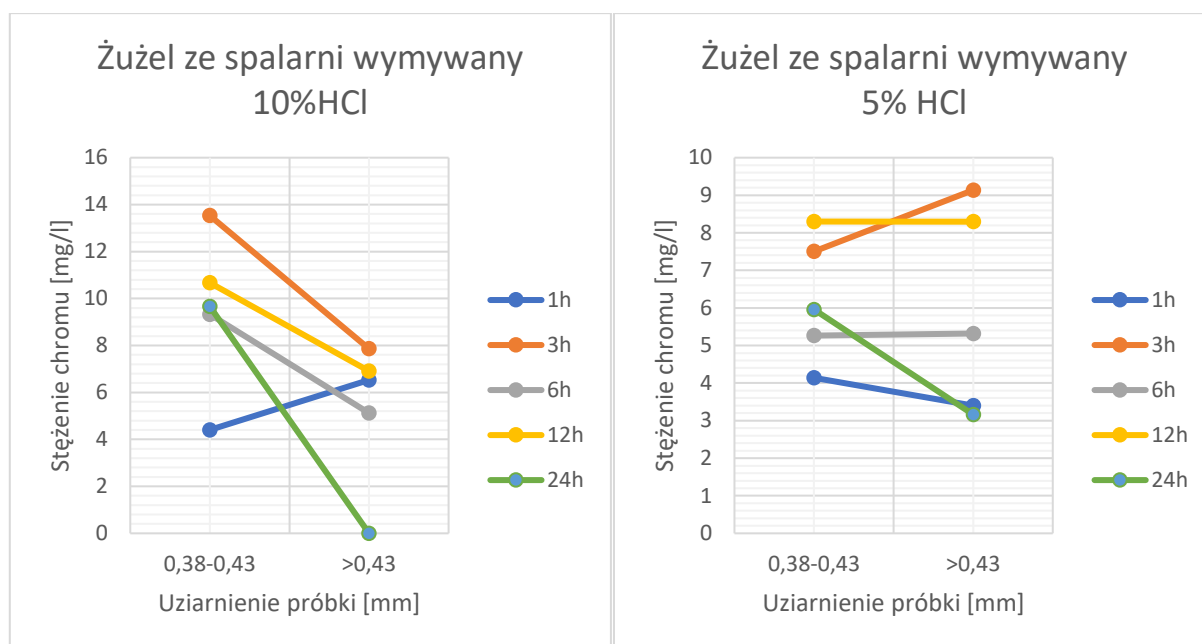
3.3. Wielkość uziarnienia próbki, a stężenie chromu w uzyskanym nadsączu

Na **Rysunkach 10-13** przedstawiono wpływ uziarnienia na stężenie wmytego chromu.



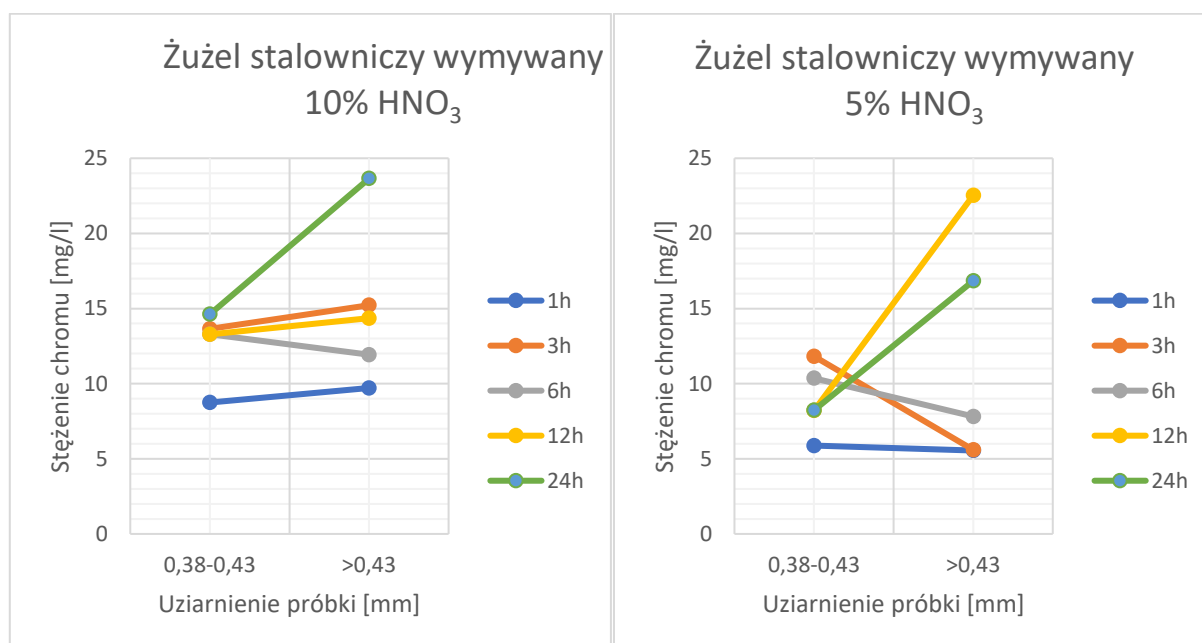
Rysunek 10. Wpływ uziarnienia żuźla ze spalarni na ilość wmywanego chromu w 10% i 5% kwasie azotowym (V).

W oparciu o **Rysunek 10**, przedstawiający wpływ uziarnienia żuźla na ilość wmywanego chromu stwierdzono, że dla 10 % kwasu azotowego (V) wraz ze wzrostem uziarnienia stężenie chromu maleje po 24 godzinach wmywania, sytuacja jest odwrotna po 6 i 12 godzinach wmywania. W przypadku przetrzymywania żuźla przez 3 godziny w kwasie uziarnienie żuźla nie miało wpływu na uzyskane stężenie chromu. Jednocześnie zaobserwowano, że dla 5% kwasu azotowego (V) wraz ze wzrostem uziarnienia stężenie chromu maleje 6 i 12 godzinach wmywania, natomiast wzrasta po 3 i 24 godzinach wmywania. Po przetrzymywaniu żuźla zarówno w 10 i 5% kwasie azotowym (V) po 1 godzinie stężenie wmytego chromu maleje wraz ze wzrostem uziarnienia.



Rysunek 11. Wpływ uziarnienia żuźla ze spalarni na ilość wmywanego chromu w 10% i 5% kwasie solnym.

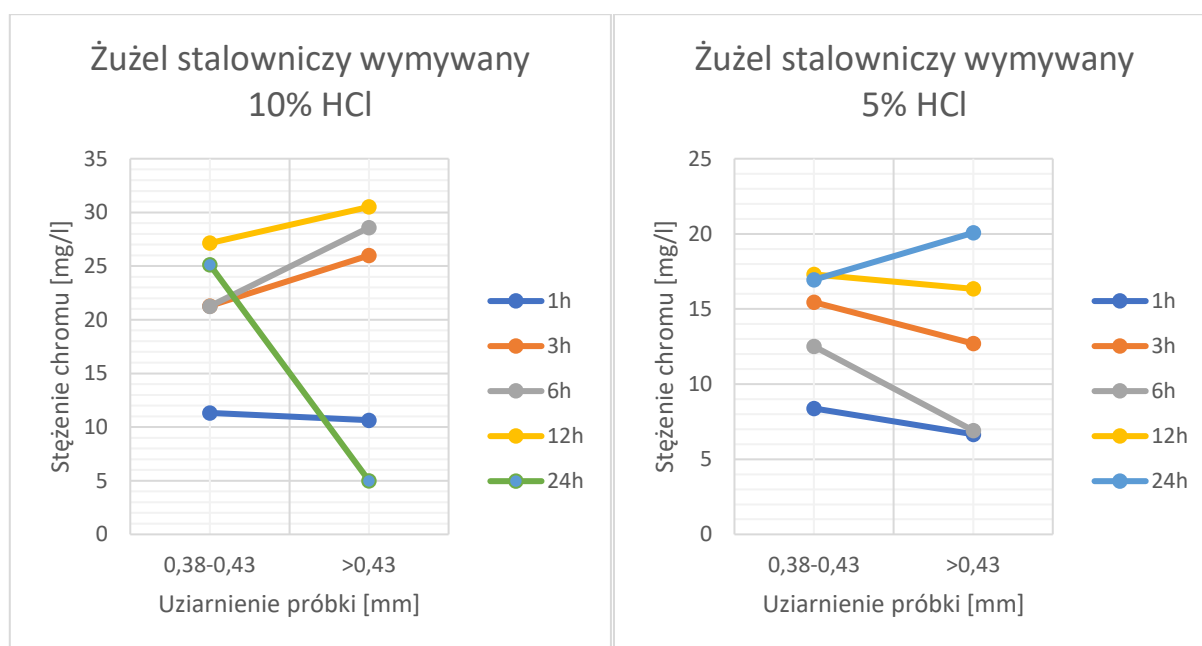
Analizując powyższe wyniki stwierdzono, że wraz ze wzrostem uziarnienia stężenie chromu maleje w przypadku przetrzymywania żuźla w 10% kwasie solnym. Jedynym wyjątkiem jest wzrost stężenia po 1 godzinie wmywania. Z kolei stwierdzono, że dla żuźla przetrzymwanego w 5% kwasie solnym stężenie chromu maleje wraz ze wzrostem uziarnienia tylko po 1 godzinie i 24 godzinach wmywania, sytuacja jest odwrotna po 3 godzinach wmywania. W przypadku przetrzymywania żuźla przez 6 i 12 godzin uziarnienie żuźla nie dużego ma znaczenia.



Rysunek 12. Wpływ uziarnienia żuźla stalowniczego na ilość wmywanego chromu w 10% i 5% kwasie azotowym (V).

W oparciu o **Rysunek 12**, ilustrujący wpływ uziarnienia żuźla na ilość ługowanego chromu, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem uziarnienia stężenie chromu rośnie po 12 i 24 godzinach

wymywania zarówno po przetrzymywaniu żuźla w 10 jak i 5% kwasie azotowym (V). W przypadku 10% kwasu azotowego (V) stężenie chromu maleje po 6 godzinach wymywania, dla 5% kwasu azotowego (V) ma to miejsce również po 1 godzinie i 3 godzinach wymywania.



Rysunek 13. Wpływ uziarnienia żuźla stalowniczego na ilość wymywanego chromu w 10% i 5% kwasie solnym.

Na podstawie powyższych wyników ustalono, że wraz ze wzrostem uziarnienia stężenie chromu rośnie po 3, 6 i 12 godzinach wymywania w 10% kwasie solnym, sytuacja jest odwrotna po 24 godzinach wymywania. Stężenie chromu nieznacznie spada w przypadku żuźla o większym uziarnieniu po 1 godzinie wymywania. Z kolei podczas wymywania w 5% kwasie solnym zaobserwowano zmniejszenie stężenia chromu wraz ze wzrostem uziarnienia żuźla, jedynym wyjątkiem jest wzrost stężenia po 24 godzinach wymywania.

4. Podsumowanie

W artykule przeprowadzono oznaczenie stężenia chromu wymytego z żużli pochodzących z zakładu przetwórstwa odpadów pod wpływem kwasu solnego oraz kwasu azotowego (V). Wyniki wskazały na to, że pod wpływem roztworów o kwaśnym odczynie z żużli wymyte zostają różne ilości chromu w zależności od czasu działania tych roztworów. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że z żuźla stalowniczego wymywają się większe ilości chromu niż z żuźla ze spalarni.

Kontrola uwalniania chromu do środowiska jest niezwykle istotnym zagadnieniem, szczególnie w przypadku zaobserwowania kwaśnego pH w miejscu składowania, aby nie dopuścić do przekroczenia dopuszczalnej ilości chromu w glebie ale też i w wodzie, do których metal ten może się przedostać.

Podziękowania

Pragniemy podziękować Panu Wiceprezesowi Zakładu Odzysku Surowców MADROHUT sp. z o.o., który podzielił się z nami wiedzą na temat przetwórstwa odpadów oraz umożliwił pobranie próbek do badań na jego terenie.

Literatura

- [1] M. Borecki, L. Bulkowski, J. Pogorzałek, P. Różański, J. Stecko „Recykling żużli, zgarów i odpadów biomasy”, Instytut Metalurgii Żelaza, Prace IMŻ 2 (2015)
- [2] F. Aliyah, I. Kambali, A.F. Setiawan, Y. M. Radzi, A. A. Rahma „Utilization of steel slag from industrial waste for ionizing radiation shielding concrete: A systematic review” *Construction and Building Materials*, Volume 382, 13 June 2023, 131360
- [3] G. Martysz, S. Węgliński „Laboratoryjne badania żużla ze spalania odpadów komunalnych do zastosowań w budownictwie drogowym”, *Przegląd budowlany* 11-12/2021
<https://bibliotekanauki.pl/articles/2055944.pdf>
- [4] W. W. Kubiak, J. Gołaś „Instrumentalne metody analizy chemicznej” Akademia Górniczo - Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2005
- [5] <https://wsse.krakow.pl/page/szkodliwosci-chromu/> [dostęp: 12.01.2024 r.]