
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 31
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI*

ALFRED NOLEPA**

KATARZYNA KIPRIAN***

Wykorzystanie odpadów z przemysłu ceramicznego, energetycznego i budowlanego w technologii adsorpcji

Słowa kluczowe: sorbenty, pył ceglany, popiół lotny fluidalny, odpady denne ze spalania, pyły z bypassa.

Artykuł jest opisem doświadczenia mającego na celu weryfikację możliwości wykorzystania pyłów ceglanych, popiołów lotnych i odpadów dennych ze spalania węgla brunatnego czy pyłów z bypassa, pochodzących z linii wypalania klinkieru w technologii adsorpcji metali ciężkich w środowisku wodnym. Wszystkie te materiały nie znajdowały dotychczas użytecznego wykorzystania, stanowiąc istotny balast odpadowy. Osiągnięte wyniki badań należy uznać za bardzo obiecujące. Analizowane odpady w opisanych w artykule warunkach doświadczenia wykazywały bardzo dobre właściwości sorpcyjne – w większości przypadków sięgające co najmniej 82% skuteczności. Na uwagę zasługuje również trwałość wiązań sorpcyjnych. Uzyskana w doświadczeniu desorpcja metali ciężkich w większości przypadków była znikoma. Pozytywne wyniki badań dają nadzieję na rychłe znalezienie użytecznego wykorzystania dla analizowanych odpadów.

1. Wprowadzenie

Europa przeżywa swój cywilizacyjny rozwój, którego narastającym przez dziesięciolecia efektem jest wzrost bogactwa i dobrobytu. Rozwój naszego kontynentu oparty jest jednak o intensywną eksploatację zasobów naturalnych [1–2]. Na przeciwległym biegunie rozwoju cywilizacyjnego, a tym samym jego nega-

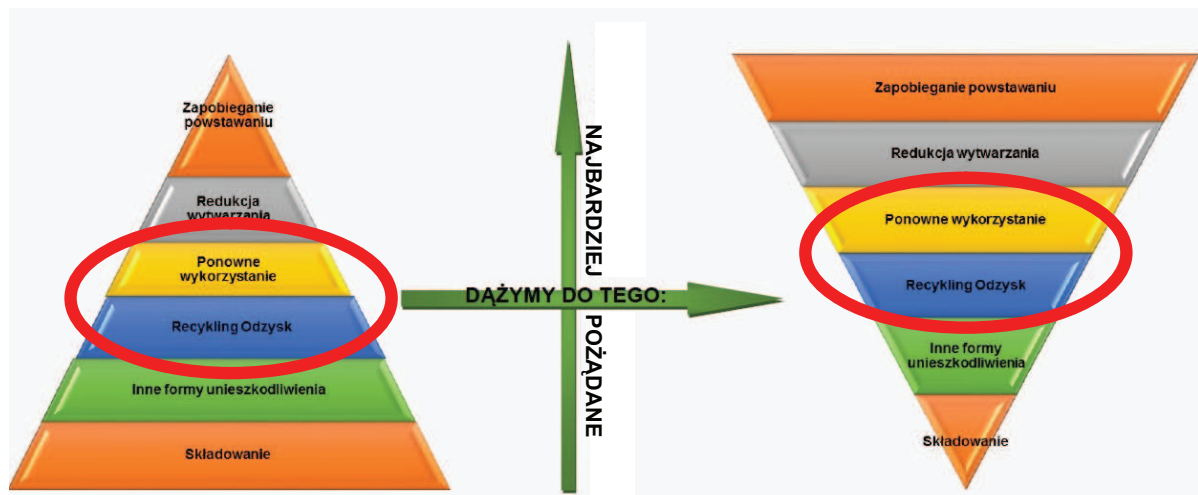
* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, g.siemiatkowski@icimb.pl

** Inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, a.nolepa@icimb.pl

*** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, k.kiprian@icimb.pl

tywnym skutkiem, jest powstawanie ogromnej masy odpadów – w tym odpadów budowlanych, popiołów ze spalania oraz pyłów z linii produkcyjnych [2–3].

Obecnie coraz większy nacisk kładzie się na postrzeganie odpadów jako źródła zasobów [4]. W hierarchii postępowania z odpadami ponowne wykorzystanie oraz recykling i odzysk znajdują się w środku piramidy najbardziej pożądanych sposobów postępowania z odpadami (ryc. 1) [5].



Ryc. 1. Hierarchia postępowania z odpadami z zaznaczeniem miejsca ponownego wykorzystania oraz recyklingu i odzysku [5]

Dziś wiele grup odpadów jest już zwracanych do ponownego wykorzystania [7–28], ale są też takie, dla których nie znajduje się użytecznego wykorzystania, a wciąż rosnąca ich ilość stanowi poważne zagrożenie środowiskowe [29].

Do odpadów, które nie znajdują (lub znajdują w bardzo małym stopniu) wykorzystania należą m.in.:

- odpady ceglane,
- popioły lotne i odpady denne ze spalania węgla brunatnego,
- pyły z bypassa linii wypalania klinkieru.

W opolskim Oddziale Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych prowadzone są badania takich odpadów pod kątem znalezienia możliwości ich użytecznego zagospodarowania. W dalszej części artykułu przedstawiono opis i wyniki doświadczeń przy badaniu możliwości adsorbowania metali ciężkich w środowisku wodnym przez wymienione uprzednio surowce odpadowe.

2. Materiał i metodyka

Do badań wybrano następujące materiały:

- rozdrobnione odpady ceglane,
- popioły lotne fluidalne ze spalania węgla brunatnego,
- popioły denne ze spalania węgla brunatnego,
- pyły z bypassa linii wypalania klinkieru,
- glina – jako materiał porównawczy (referencyjny).

Wyżej wymienione materiały poddano na wstępie analizie uziarnienia i procesowi badania wymywalności metali ciężkich.

Analiza uziarnienia była wykonana metodą dyfraktometryczną – granulometrem laserowym LAU-11 o zakresie pomiarowym od 0,19 do 200 μm . Metoda pomiaru tego urządzenia polega na tym, że wiązka światła lasera He-Ne o długości fali 0,6328 μm jest poszerzana w układzie Keplera do wiązki równoległej o szerokości ok. 30 mm. Równoległa wiązka światła za poszerzaczem oświetla kuetę, gdzie ulega rozproszeniu na cząstkach pyłu zawieszonych w cieczy dyspergującej (alkoholu izopropylowym). Rozproszone światło pada na soczewkę Fouriera, która ma za zadanie rozdzielić promienie rozproszone pod różnymi kątami. Światło, które nie uległo rozproszeniu, biegnące równoległe do osi optycznej układu, jest skupiane w ognisku soczewki, natomiast promienie rozproszone pod określonym, tym samym, kątem są skupiane w płaszczyźnie ogniskowej soczewki w ściśle określonej odległości od ogniska. Zespół 16 detektorów kontrolowanych sterownikiem mikroprocesorowym mierzy natężenie światła w płaszczyźnie ogniskowej i za pomocą łącza RS232 przekazuje je do programu pomiarowego. Laserowy analizator uziarnienia przyrównuje zmierzone widmo rozproszenia do widm zmierzonych podczas kalibracji przyrządu na próbkach wzorcowych o znanym składzie ziarnowym. Wzorcami jest 20 próbek piasku kwarcowego odpowiednio przygotowanych przez separację i mielenie, a następnie poddanych analizie składu ziarnowego na aparacie Analysette-22 produkcji firmy Fritsch GmbH. W procesie kalibracji tworzony jest model regresji wielowymiarowej, którego parametry są zapisywane w programie pomiarowym i na ich podstawie oraz pomiarze widma rozproszenia nieznanej próbki wyliczany jest skład ziarnowy [30]. Czas pomiaru uziarnienia próbki wynosi 2–4 minuty. Rezultatem pomiaru uziarnienia jest wynik w postaci pliku i/lub wydruku zawierający:

- krzywą sumacyjną uziarnienia w zakresie od 0,1 do 200 μm ,
- zawartość 49 klas ziarnowych – w postaci tabelarycznej i histogramu,
- udział frakcji $< 2,5 \mu\text{m}$,
- udział frakcji $< 10 \mu\text{m}$,

- udział frakcji < 20 μm ,
- udział frakcji < 60 μm ,
- mediana (D50),
- percentyl 90% (D90),
- percentyl 97% (D97).

Roztwory do badania wymywalności przygotowane zostały jako mieszaniny badanego materiału z wodą demineralizowaną w stosunku 1:10. Wytrząsanie trwało 24 godziny. Po procesie wytrząsania, na sączku odseparowany został badany materiał, a przesącz poddany był oznaczeniu zawartości 14 metali ciężkich wylugowanych z badanego materiału, takich jak: wanad (V), chrom (Cr), mangan (Mn), kobalt (Co), nikiel (Ni), miedź (Cu), cynk (Zn), arsen (As), kadm (Cd), antymon (Sb), bar (Ba), tal (Tl), ołów (Pb) i rtęć (Hg). Do określenia zawartości metali ciężkich (z wyjątkiem Hg) wykorzystano spektrometr mas z jonizacją w plazmie indukcyjnej sprzężonej ICP-MS model 7700 firmy Agilent Technologies. Badania przeprowadzono metodą akredytowaną przez PCA w Warszawie zgodnie z normą PN-EN ISO 17294-2:2016-11 (zakres pomiarowy: od 0,00005 do 50 mg/dm^3 , zakres elastyczny – dopuszcza się zmianę zakresu pomiarowego). Stężenie Hg oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką amalgamacji przy użyciu analizatora rtęci AMA 254 zgodnie z akredytowaną przez PCA w Warszawie procedurą badawczą PB-LL-20 wyd. 1 z 07.03.2016 r. (zakres pomiarowy: od 0,0007 do 0,5 mg/dm^3 , zakres elastyczny – dopuszcza się zmianę zakresu pomiarowego).

Kolejnym etapem doświadczenia było sprawdzenie możliwości adsorbowania metali ciężkich w środowisku wodnym przez badane materiały. W tym celu przygotowano wodne roztwory wzorcowe:

- o stężeniu 10 mg/dm^3 każdego z następujących metali ciężkich: V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Ba, Tl i Pb;
- o stężeniu 5 mg/dm^3 Hg.

Do przygotowanych roztworów wzorcowych dodano badane materiały w porcjach:

- 3 g/dm^3 ,
- 6 g/dm^3 ,
- 15 g/dm^3

oraz przeprowadzono proces 24-godzinne wytrząsania.

Po procesie wytrząsania, analogicznie jak poprzednio, z każdego z roztworów wzorcowych odsączono badane materiały, a przesącz poddano analizie zawartości metali ciężkich.

Ostatni etap doświadczenia polegał na badaniu poziomu desorpcji metali ciężkich z odsączonych wcześniej materiałów, które były użyte jako sorbenty metali ciężkich w roztworach wzorcowych. W tym celu przygotowano roztwory badanego materiału z wodą demineralizowaną w stosunku 1:10 i przeprowadzono proces badawczy analogiczny do pierwotnego badania poziomu wymywalności metali ciężkich z badanych materiałów.

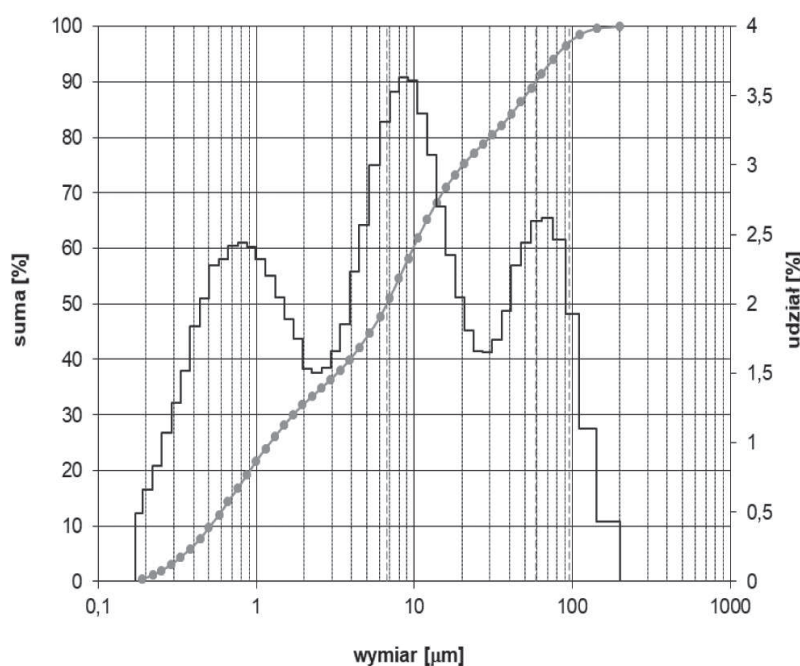
3. Omówienie i dyskusja wyników

3.1. Charakterystyka uziarnienia badanych materiałów

Pył ceglany – charakteryzował się następującym udziałem frakcyjnym uziarnienia:

- frakcja < 2,5 μm – 34,49%,
- frakcja < 10 μm – 60,49%,
- frakcja < 20 μm – 74,76 %,
- frakcja < 60 μm – 90,32%.

Statystyczna analiza uziarnienia pyłu ceglanoego wykazała, że 50% wszystkich ziaren (mediana, D50) charakteryzowała się średnicą poniżej 6,68 μm , 90% wszystkich ziaren (D90) charakteryzowała się średnicą poniżej 58,84 μm , a 97% (D97) – poniżej 95,54 μm . Na rycinie 2 przedstawiono wykres charakteryzujący uziarnienie pyłu ceglanoego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11.



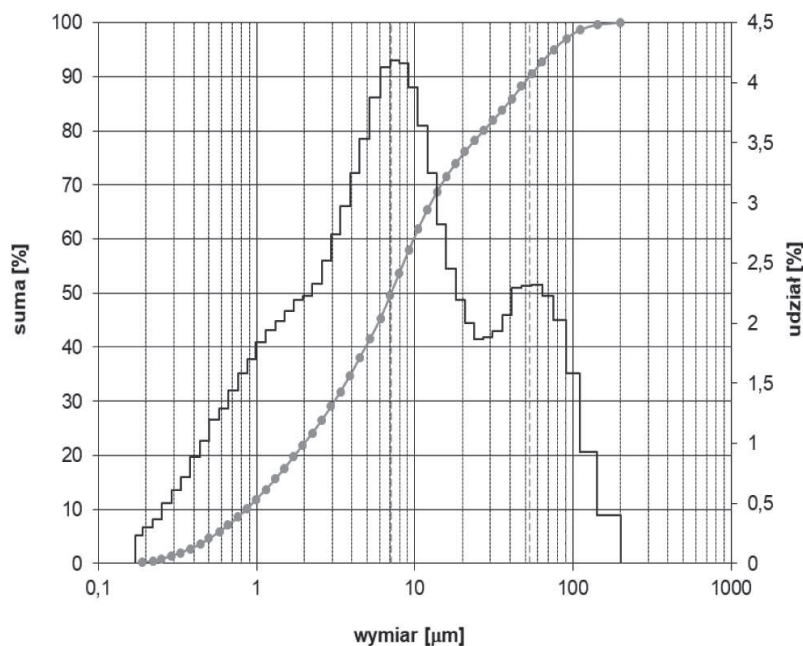
Źródło: Ryc. 2–13 – badania własne.

Ryc. 2. Wykres charakteryzujący uziarnienie badanego pyłu ceglanoego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11

Popiół lotny fluidalny ze spalania węgla brunatnego – charakteryzował się następującym udziałem frakcyjnym uziarnienia:

- frakcja $< 2,5 \mu\text{m}$ – 25,93%,
- frakcja $< 10 \mu\text{m}$ – 60,38%,
- frakcja $< 20 \mu\text{m}$ – 75,54 %,
- frakcja $< 60 \mu\text{m}$ – 91,81%.

Statystyczna analiza uziarnienia popiołu lotnego fluidalnego wykazała, że 50% wszystkich ziaren (mediana, D50) charakteryzowała się średnicą poniżej $7,08 \mu\text{m}$, 90% wszystkich ziaren (D90) charakteryzowała się średnicą poniżej $53,11 \mu\text{m}$, a 97% (D97) – poniżej $90,04 \mu\text{m}$. Na rycinie 3 przedstawiono wykres charakteryzujący uziarnienie popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11.



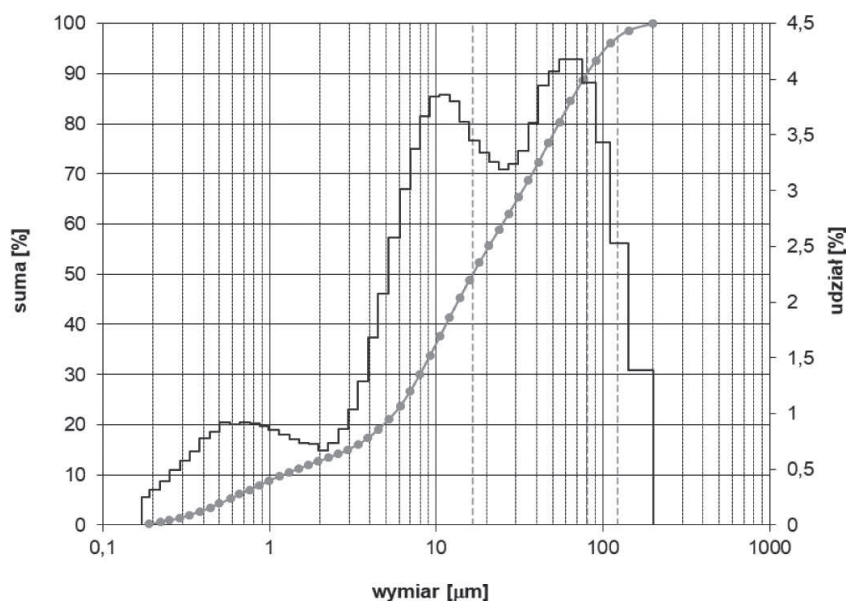
Ryc. 3. Wykres charakteryzujący uziarnienie badanego popiołu lotnego fluidalnego ze spalania węgla brunatnego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11

Popiół denny ze spalania węgla brunatnego – charakteryzował się następującym udziałem frakcyjnym uziarnienia:

- frakcja $< 2,5 \mu\text{m}$ – 13,99%,
- frakcja $< 10 \mu\text{m}$ – 36,19%,
- frakcja $< 20 \mu\text{m}$ – 54,72 %,

– frakcja $< 60 \mu\text{m}$ – 82,66%.

Statystyczna analiza uziarnienia popiołu dennego wykazała, że 50% wszystkich ziaren (mediana, D50) charakteryzowała się średnicą poniżej $16,55 \mu\text{m}$, 90% wszystkich ziaren (D90) charakteryzowała się średnicą poniżej $80,61 \mu\text{m}$, a 97% (D97) – poniżej $122,35 \mu\text{m}$. Na rycinie 4 przedstawiono wykres charakteryzujący uziarnienie popiołu dennego ze spalania węgla brunatnego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11.

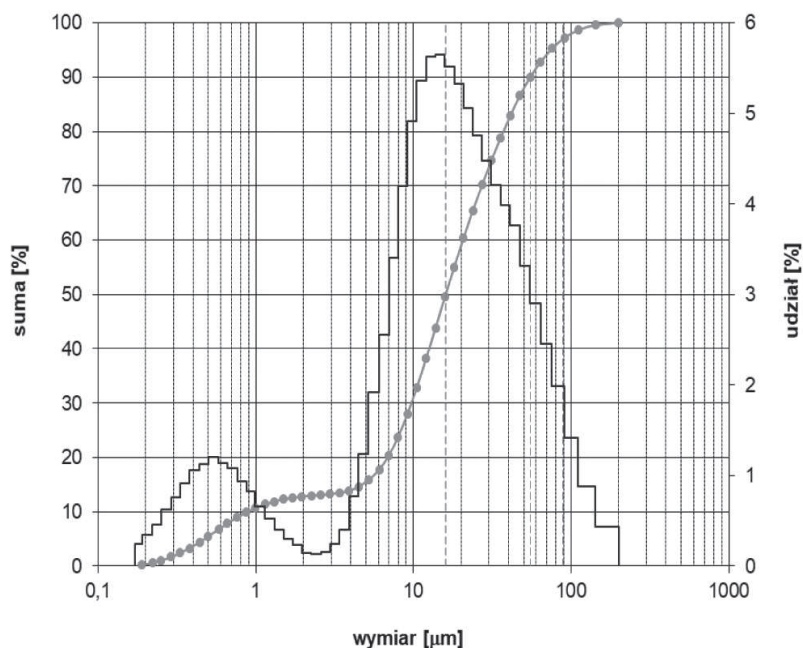


Ryc. 4. Wykres charakteryzujący uziarnienie badanego popiołu dennego ze spalania węgla brunatnego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11

Pył z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego – charakteryzował się następującym udziałem frakcyjnym uziarnienia:

- frakcja $< 2,5 \mu\text{m}$ – 13,05%,
- frakcja $< 10 \mu\text{m}$ – 31,10%,
- frakcja $< 20 \mu\text{m}$ – 58,87 %,
- frakcja $< 60 \mu\text{m}$ – 91,54%.

Statystyczna analiza uziarnienia pyłu z bypassa wykazała, że 50% wszystkich ziaren (mediana, D50) charakteryzowała się średnicą poniżej $15,99 \mu\text{m}$, 90% wszystkich ziaren (D90) charakteryzowała się średnicą poniżej $55,04 \mu\text{m}$, a 97% (D97) – poniżej $88,77 \mu\text{m}$. Na rycinie 5 przedstawiono wykres charakteryzujący uziarnienie pyłu z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11.

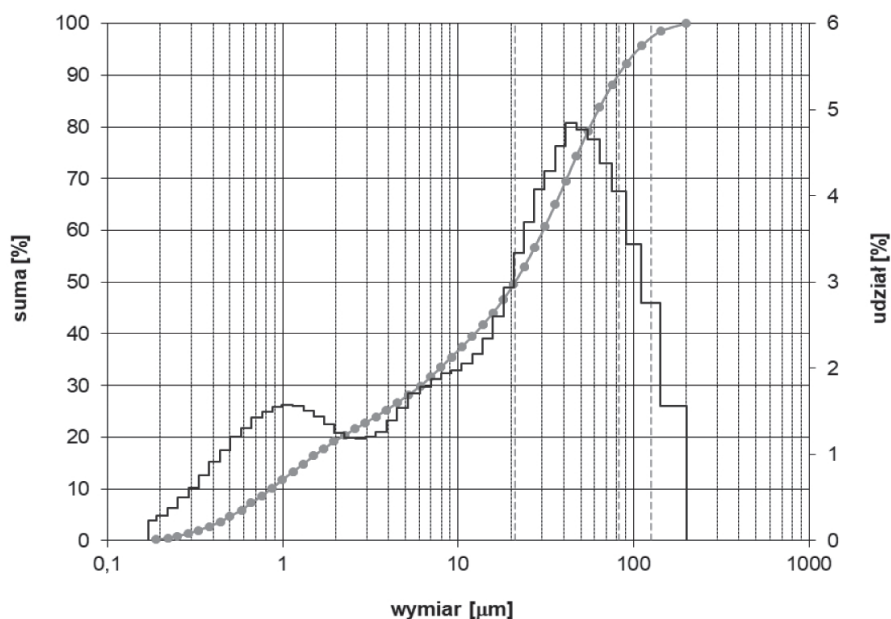


Ryc. 5. Wykres charakteryzujący uziarnienie badanego pyłu z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego analizowanego przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11

Glina (jako materiał referencyjny/porównawczy) – charakteryzowała się następującym udziałem frakcyjnym uziarnienia:

- frakcja < 2,5 μm – 21,32%,
- frakcja < 10 μm – 36,76%,
- frakcja < 20 μm – 48,76%,
- frakcja < 60 μm – 81,78%.

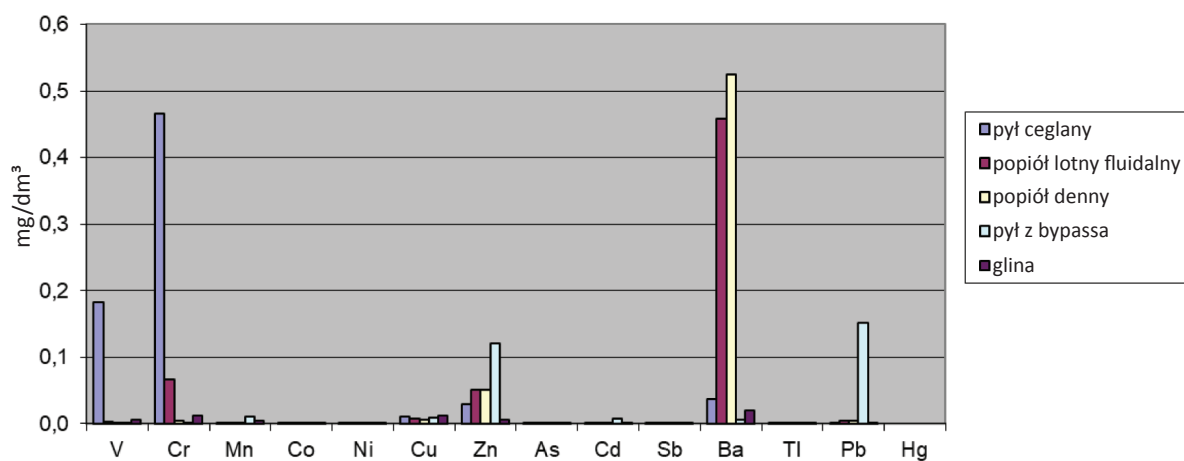
Statystyczna analiza uziarnienia gliny wykazała, że 50% wszystkich ziaren (mediana, D50) charakteryzowała się średnicą poniżej 21,11 μm, 90% wszystkich ziaren (D90) charakteryzowała się średnicą poniżej 82,32 μm, a 97% (D97) – poniżej 125,94 μm. Na rycinie 6 przedstawiono wykres charakteryzujący uziarnienie gliny analizowanej przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11.



Ryc. 6. Wykres charakteryzujący uziarnienie badanej gliny analizowanej przez laserowy analizator uziarnienia LAU-11

3.2. Wymywalność metali ciężkich z badanych materiałów

Na rycinie 7 przedstawiono wykres poziomy wymywalności wszystkich metali ciężkich z poszczególnych materiałów z wyjątkiem rtęci, której ilość w każdym przypadku była poniżej poziomu oznaczenia przyrządu pomiarowego AMA 254 (dolna granic oznaczenia – 0,0007 mg).

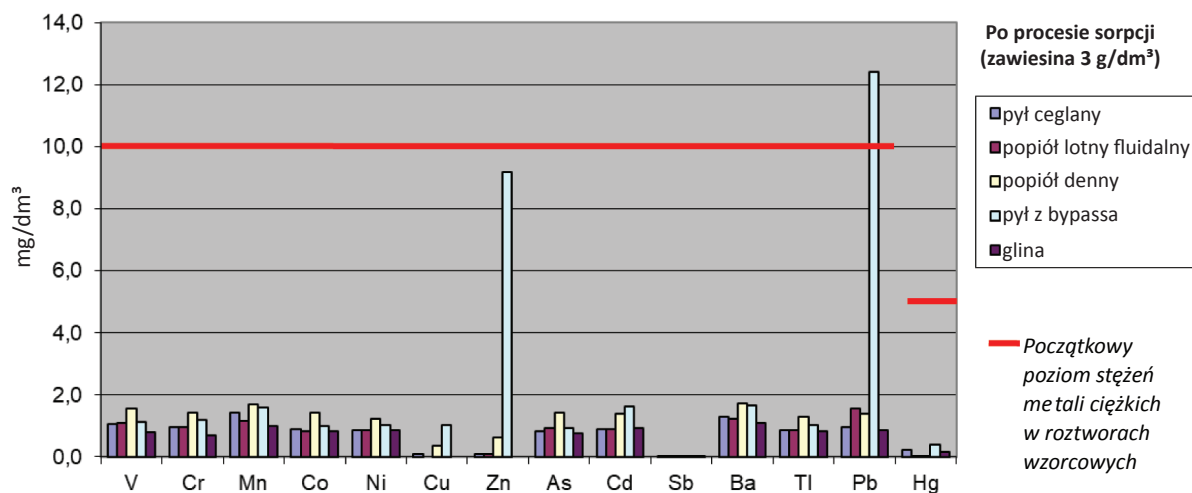


Ryc. 7. Wykres poziomy ługownic metali ciężkich z badanych materiałów

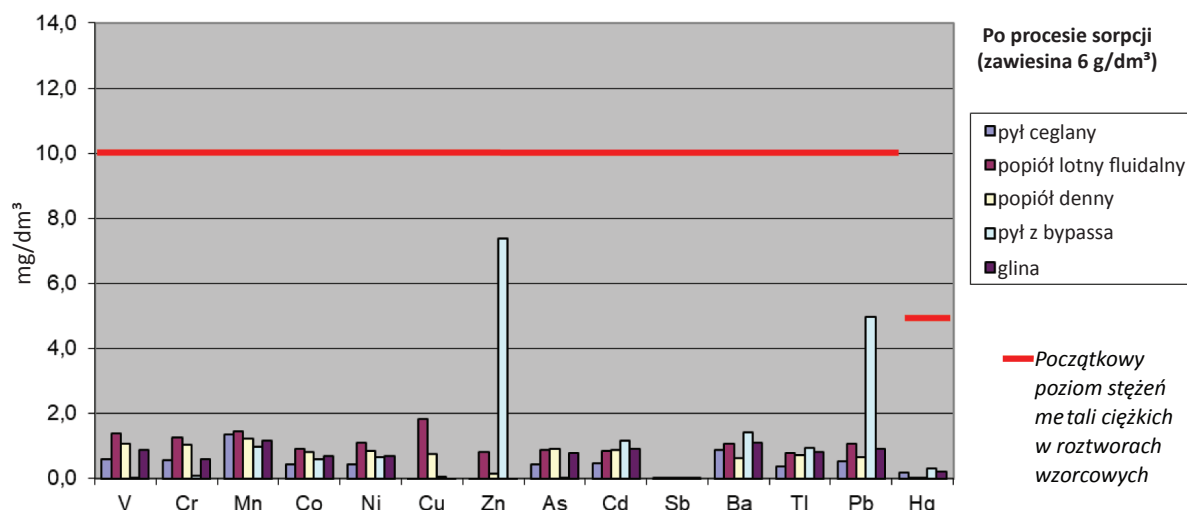
Ługowalność metali ciężkich z badanych materiałów charakteryzowała się istotną selektywnością. W większości przypadków zawartość analizowanych metali ciężkich w przesączu miała charakter śladowy. Wyjątek stanowiły V, Cr, Zn, Ba i Pb, które charakteryzowały się wyższą koncentracją w przesączu. W stosunku do innych materiałów wysoką (minimum o dwa rzędy wielkości wyższą) wymywalność V i Cr zaobserwowano z pyłu ceglanego (odpowiednio 0,183 mg/dm³ i 0,466 mg/dm³). Popiół lotny fluidalny i popiół denny ze spalania węgla brunatnego, w porównaniu do pozostałych materiałów, charakteryzowały się dużo wyższą wymywalnością Ba (odpowiednio 0,458 mg/dm³ i 0,524 mg/dm³). Z kolei pył z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego charakteryzował się podwyższoną w stosunku do innych materiałów ługowalnością Zn i Pb (odpowiednio 0,122 mg/dm³ i 0,151 mg/dm³).

3.3. Zdolność badanych materiałów do adsorbowania metali ciężkich w środowisku wodnym

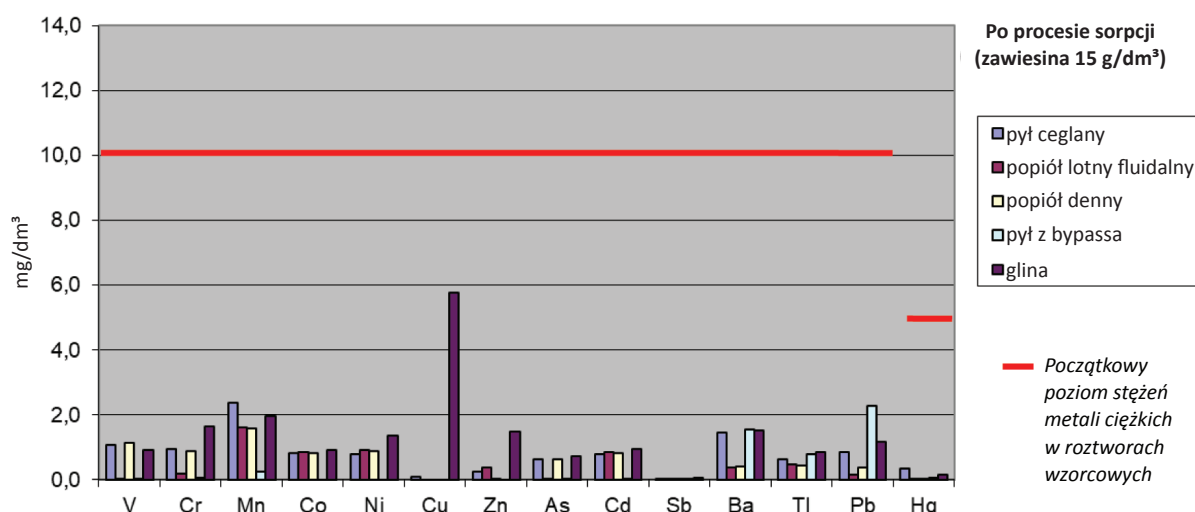
Na rycinach 8, 9 i 10 przedstawiono wyniki badań pozostałości metali ciężkich w przesączach roztworów wzorcowych, w których stężenie badanych materiałów wynosiło odpowiednio: 3 g/dm³, 6 g/dm³ i 15 g/dm³.



Ryc. 8. Zawartość metali ciężkich w przesączach roztworów wzorcowych, w których stężenie badanych materiałów wynosiło 3 g/dm³



Ryc. 9. Zawartość metali ciężkich w przesączu roztworów wzorcowych, w którym stężenie badanych materiałów wynosiło 6 g/dm³



Ryc. 10. Zawartość metali ciężkich w przesączu roztworów wzorcowych, w którym stężenie badanych materiałów wynosiło 15 g/dm³

Jak dowodzą wyniki, wszystkie badane materiały wykazują bardzo dobre właściwości adsorpcyjne metali ciężkich w środowisku wodnym. W większości przypadków ich zastosowanie spowodowało redukcję zawartości metali ciężkich w roztworach wzorcowych o co najmniej 82%. Odstępstwa od tej reguły dotyczyły jedynie przesączów mieszanin wodnego roztworu wzorcowego z pyłem z bypassa linii wypalania klinkieru cementowego, w których stężenie tego pyłu wynosiło odpowiednio 3 g/dm³ i 6 g/dm³. W przesączach tych zidentyfikowano wysokie zawartości Pb i Zn. Redukcja pozostałych metali wynosiła co najmniej 83,5%. W tym miejscu należy przypomnieć, że już we wcześniejszych badaniach poziomu ługowania metali ciężkich z użytych w doświadczeniach materiałów, zauważono w przesączu z mieszaniny wody z pyłem z bypassa podwyższoną

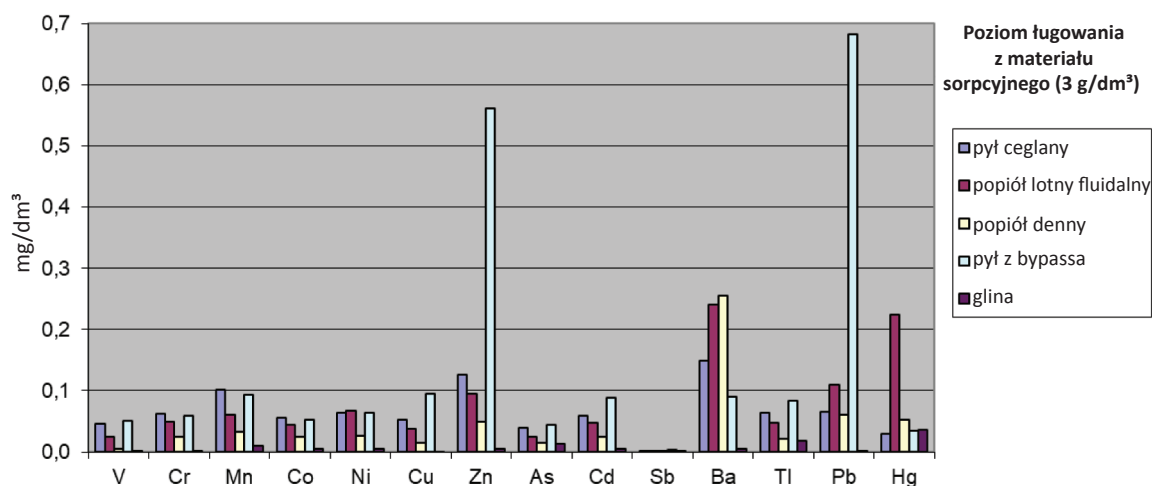
w stosunku do innych zawartość Pb i Zn. W przesączu z mieszaniny wodnego roztworu wzorcowego z pyłem z bypassa, w którym stężenie tego pyłu wynosiło 3 g/dm^3 , zawartość Pb była wręcz wyższa niż początkowa – co jest efektem wylugowania tego metalu z pyłu z bypassa. W przypadku Zn poziom stężenia w omawianym przesączu uległ jedynie niewielkiemu zmniejszeniu o 8%. Nie oznacza to jednak, że pył z bypassa linii wypalania klinkieru należy skreślić z listy potencjalnych adsorbentów metali ciężkich w środowisku wodnym. W przesączach z mieszanin wodnego roztworu wzorcowego z tym pyłem, w których jego stężenie było wyższe niż 3 g/dm^3 , zauważano systematyczną poprawę efektywności procesów adsorpcyjnych. I tak w przesączu, w którym stężenie pyłu z bypassa wynosiło 15 g/dm^3 , zawartość Pb nie przekraczała $2,2904 \text{ mg/dm}^3$ (redukcja o 77%), a Zn w ogóle nie zidentyfikowano (redukcja o 100%). Efektywność redukcji pozostałych metali ciężkich także była na bardzo zadowalającym poziomie. W przesączu, oprócz omawianego ołowiu, zanotowano nieznaczną obecność Ba ($1,55431 \text{ mg/dm}^3$ – redukcja o 84,46%), Tl ($0,80151 \text{ mg/dm}^3$ – redukcja o 91,98%) i Mn ($0,25751 \text{ mg/dm}^3$ – redukcja o 97,42%). Natomiast stężenie pozostałych metali ciężkich można uznać za śladowe – redukcja ich zawartości w przesączu mieściła się w granicach 99,42–100,00%. Wynik ten, na tle innych badanych materiałów, okazał się być najlepszym.

W tym miejscu warto zwrócić uwagę na odmiennie od pozostałych materiałów zachowanie gliny, która wraz ze wzrostem jej koncentracji w roztworze wzorcowym wykazywała gorsze właściwości adsorpcyjne metali ciężkich.

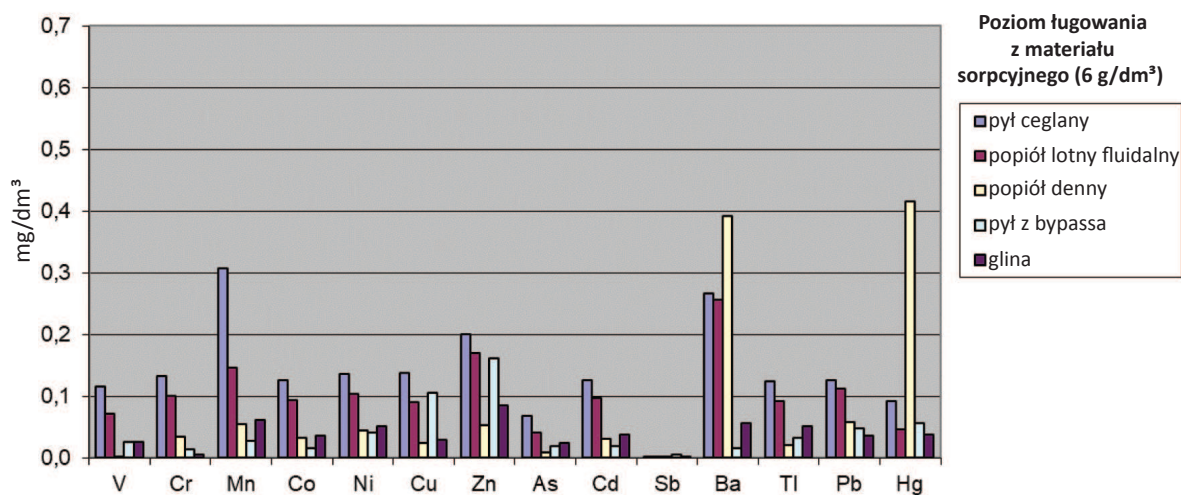
3.4. Testowanie badanych materiałów pod kątem trwałości wiązań adsorpcyjnych w środowisku wodnym

Na kolejnych trzech rycinach (ryc. 11–13) przedstawiono graficznie poziomy wymywalności metali ciężkich z poszczególnych materiałów, pogrupowane na:

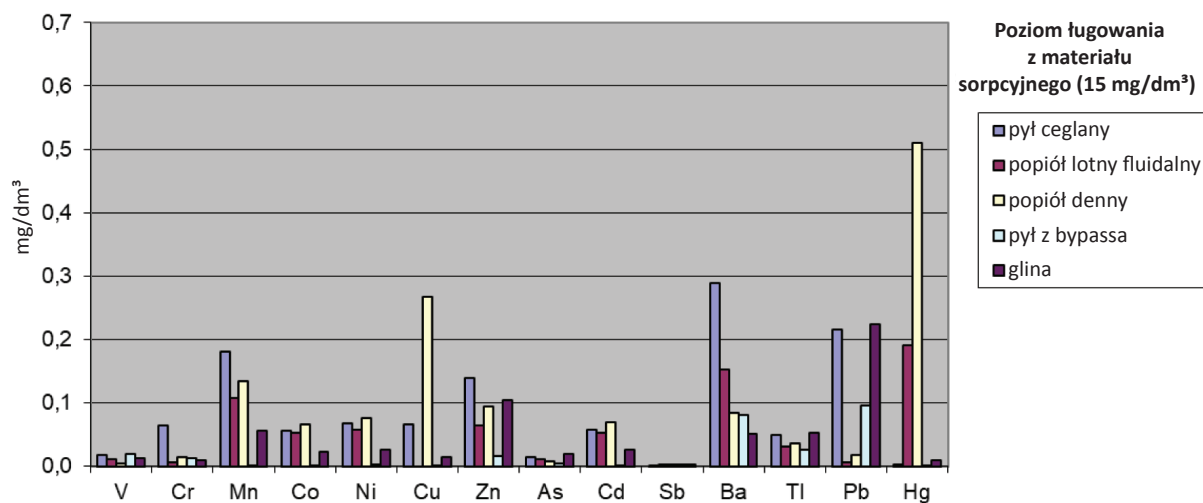
- desorpcję z materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 3 g/dm^3 (ryc. 11);
- desorpcję z materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 6 g/dm^3 (ryc. 12);
- desorpcję z materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 15 g/dm^3 (ryc. 13).



Ryc. 11. Wykres poziomu ługowania metali ciężkich z badanych materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 3 g/dm³



Ryc. 12. Wykres poziomu ługowania metali ciężkich z badanych materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 6 g/dm³



Ryc. 13. Wykres poziomu ługowania metali ciężkich z badanych materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 15 g/dm³

Z otrzymanych wyników badań można ogólnie wywnioskować, że w większości przypadków desorpcja metali ciężkich z materiałów użytych wcześniej jako adsorbenty miała charakter znikomy. W przypadku materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 3 oraz 15 g/dm³ – najczęściej nie przekraczała 1%, a w odniesieniu do materiałów, które znajdowały się w proporcji 6 g/dm³ – najczęściej nie przekraczała 1,5%. Oznacza to zatem, że w tych przypadkach wiązania adsorpcyjne charakteryzowały się wysoką trwałością.

Pojawiły się jednak odstępstwa od tej reguły. Dotyczyły one najczęściej desorpcji pierwiastków śladowych, takich jak Hg, Ba, a rzadziej Pb, Zn i Mn. Zauważono także rozbieżności w poziomach desorpcji metali ciężkich z różnych materiałów, użytych w roztworach wzorcowych w różnych stężeniach. Wśród badanych materiałów użytych jako sorbenty metali ciężkich z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 3 g/dm³, najniższą desorpcją metali ciężkich charakteryzowały się glina (desorpcja w odniesieniu do Hg – poniżej 0,72%, a w pozostałych przypadkach – zdecydowanie poniżej 0,19%) i popiół denny ze spalania węgla brunatnego (desorpcja w odniesieniu do Hg – poniżej 1,1%, a w pozostałych przypadkach z wyjątkiem Ba – poniżej 0,6%; w przypadku Ba – poniżej 2,6%). Spośród pozostałych materiałów pył z bypassa linii wypalania klinkieru charakteryzował najwyższą ze wszystkich desorpcją Pb (6,83%) i Zn (5,62%). Pozostałe pierwiastki śladowe wymywały w ilości poniżej 1% zaabsorbowanych metali ciężkich. Popiół lotny fluidalny ze spalania węgla brunatnego charakteryzował się najwyższą ze wszystkich desorpcją Hg (4,5%) i Ba (5,62%). Pozostałe pierwiastki śladowe wymywały się w ilości poniżej 1,1% zaabsorbowanych metali ciężkich. Pył ceglany nie posiadał znaczących maksymalnych poziomów desorpcji, ale w porównaniu do innych materiałów charakteryzował się jednymi z najwyższych poziomów wylugowania większości zaabsorbowanych metali ciężkich.

Wśród badanych materiałów użytych jako sorbenty metali ciężkich z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 6 g/dm³, w większości przypadków notowano wyższe poziomy desorpcji pierwiastków śladowych niż miało to miejsce w przypadku wcześniej omawianych materiałów, które znajdowały się w roztworach wzorcowych w proporcji 3 g/dm³. W tym zestawieniu najniższą desorpcją metali ciężkich ponownie charakteryzowała się glina (desorpcja w odniesieniu do Hg – poniżej 0,76%, a w pozostałych przypadkach – zdecydowanie poniżej 0,85%) oraz tym razem pył z bypassa linii wypalania klinkieru (desorpcja w odniesieniu do Hg – poniżej 1,13%, desorpcja Zn i Cu odpowiednio: 1,61% i 1,11%, a w pozostałych przypadkach – poniżej 0,49%). Popiół denny ze spalania węgla brunatnego w tym przypadku osiągnął gorsze wyniki – głównie za sprawą wcześniej niewystępującego, a obecnie najwyższego spośród wszystkich poziomu desorpcji Hg, która wynosiła 8,32% oraz wyższe-

go jeszcze niż poprzednio poziomu desorpcji Ba wynoszącej 3,93%. Pozostałe pierwiastki śladowe wymywały w ilości poniżej 0,59% zaabsorbowanych metali ciężkich – tzn. na podobnym poziomie jak poprzednio. Popiół lotny fluidalny ze spalania węgla brunatnego charakteryzował się zdecydowanie niższym niż poprzednio poziomem desorpcji Hg (0,9%) oraz minimalnie niższym poziomem desorpcji Ba (5,56%). Pozostałe pierwiastki śladowe wymywały się w ilości wyższej niż poprzednio, tj. poniżej 1,7% zaabsorbowanych metali ciężkich. W tym zestawieniu pył ceglany nie osiągnął wprawdzie takiego poziomu desorpcji Ba i Hg co popiół denny, ale podobnie jak poprzednio w porównaniu do innych materiałów charakteryzował się jednym z najwyższych poziomów wyługowania większości zaabsorbowanych metali ciężkich.

Spośród badanych materiałów użytych jako sorbenty metali ciężkich z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 15 g/dm³, w większości przypadków notowano nieznaczne różnice poziomów desorpcji pierwiastków śladowych, zbliżone jednak do poziomów desorpcji z materiałów, które znajdowały się w roztworach wzorcowych w proporcji 3 g/dm³. Pojawiają się jednak zmiany zasługujące na szczególną uwagę. Największą pozytywną zmianą jest poziom desorpcji metali ciężkich z pyłu z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego. Najwyższy, dla tego materiału, poziom wyługowania zaadsorbowanych metali ciężkich dotyczył Pb i Ba i wynosił odpowiednio zaledwie 0,97% i 0,82%. Pozostałe pierwiastki śladowe ulegały desorpcji w ilości nieprzekraczającej 0,27%, co jest zdecydowanie najlepszym wynikiem spośród wszystkich badanych materiałów. W większości przypadków pozytywnymi zmianami w zakresie desorpcji metali ciężkich charakteryzował się także popiół lotny fluidalny. Pozostałe materiały, tj. popiół denny, pył ceglany i glina uzyskiwały na ogół wyższe poziomy wyługowania zaadsorbowanych metali ciężkich, aniżeli miało to miejsce w pozostałych przypadkach.

4. Podsumowanie

Z analizy badań wynika, że wszystkie wykorzystane w doświadczeniach materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. W większości przypadków metale ciężkie z wzorcowego roztworu wodnego zostały zaadsorbowane w co najmniej 82%. Odstępstwa zauważono jedynie dla pyłu z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego, który w niskich stężeniach (3 g/dm³ i 6 g/dm³) charakteryzował się selektywnymi właściwościami sorpcyjnymi, oraz gliny, która wraz ze wzrostem stężenia w roztworze wzorcowym wykazywała pogorszenie właściwości sorpcyjnych. Jeśli chodzi o pył z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego, należy zaznaczyć, że w stężeniu 3 g/dm³ materiał ten w ogóle nie adsorbował ołowiu i bardzo słabo adsorbował cynk. Jednak wraz ze wzrostem koncentracji tego „sorbentu” w zawiesinie, poziom adsorp-

cji wszystkich metali ciężkich systematycznie rósł. W roztworze wzorcowym, w którym stężenie pyłu z bypassa wynosiło 15 g/dm^3 Pb został zaadsorbowany w 77%, Ba w 84,46%, Tl w 91,98%, a Mn w 97,42%, a adsorpcja pozostałych metali ciężkich mieściła się w granicach 99,42–100,00%. Wynik ten, na tle innych badanych materiałów, okazał się najlepszym.

Glina w przeprowadzonych doświadczeniach zachowywała się odmienne. W najniższych stężeniach (3 g/dm^3 i 6 g/dm^3) wykazywała bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, a w stężeniu 15 g/dm^3 poziom adsorpcji uległ pogorszeniu. Powody takiego zachowania wymagają dalszych badań.

Na uwagę zasługuje także fakt, że w większości przypadków wiązania adsorpcyjne charakteryzowały się dużą stabilnością, w wyniku czego zaadsorbowane metale ciężkie ulegały ługowaniu z sorbentów w znikomej ilości – poniżej 1% w odniesieniu do materiałów odseparowanych wcześniej z roztworów wzorcowych, w których znajdowały się one w proporcji 3 g/dm^3 oraz 15 g/dm^3 i poniżej 1,5% w przypadku materiałów, które znajdowały się w roztworach w proporcji 6 g/dm^3 . Zwiększone ługowanie, jeśli się pojawiało, dotyczyło jedynie Hg, Ba, a rzadziej Pb, Zn oraz Mn i nie przekraczało 6,83% zaadsorbowanych pierwiastków śladowych. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na trwałość wiązań adsorpcyjnych pyłu z bypassa linii wypalania klinkieru portlandzkiego, w przypadku którego jedynie z materiału użytego w roztworze wzorcowym w proporcji 3 g/dm^3 występowało zwiększone ługowanie Zn i Pb. W pozostałych przypadkach desorpcja metali ciężkich z tego materiału, użytego w roztworach wzorcowych w koncentracjach 6 g/dm^3 i 15 g/dm^3 , ulegała odpowiednio systematycznemu zmniejszaniu, osiągając ostatecznie zdecydowanie najlepszy wynik spośród wszystkich badanych materiałów. Wzrost poziomu wymywalności – w szczególności Zn i Pb – dotyczył również gliny, wykorzystanej w roztworze wzorcowym jako sorbent w stężeniu 15 g/dm^3 .

W odniesieniu do adsorpcji Hg najlepsze wyniki wykazały: popiół lotny i popiół denny z kotłów fluidalnych, które zaadsorbowały w zasadzie 100% tego metalu. Jednak w przypadku tych dwóch sorbentów wiązania adsorpcyjne okazały się najmniej trwałe i powodowały desorpcję w wodzie od 1,1% do 10,5% Hg w przypadku popiołu dennego ze spalania węgla brunatnego i od 0,91% do 4,5% Hg w odniesieniu do popiołu fluidalnego ze spalania węgla brunatnego – co w zależności od sytuacji może być wadą i zaletą tego materiału sorpcyjnego. Wadą jest niska trwałość wiązania sorpcyjnego, a zaletą możliwość adsorbowania i odzyskiwania rtęci*.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Literatura

- [1] SOER 2010: www.eea.europa.eu/soer/synthesis (12.12.2015).
- [2] Siemiątkowski G., Nolepa A., Kiprian K., *Surowce odpadowe jako odnawialne źródło zasobów – potencjał odpadów*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2016, nr 26, s. 128–140.
- [3] http://swaid.stat.gov.pl/StanOchronaSrodowiska_dashboards/Raporty_predefiniowane/RAP_DBD_SROD_6.aspx (12.12.2015).
- [4] Komunikat Komisji Departamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów z dnia 20.09.2011 w sprawie ostatecznej wersji Planu działania na rzecz zasobooszczędnej Europy, www.chronmyklimat.pl/download.php?id=91 (12.12.2015).
- [5] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz.U. z 2013 r. poz. 21, tekst ujednolicony.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, Dz.U z 2015 r. poz. 1277.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami, Dz.U z 2015 r. poz. 796.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2015 r. w sprawie listy rodzajów odpadów, które osoby fizyczne lub jednostki organizacyjne niebędące przedsiębiorcami mogą poddawać odzyskowi na potrzeby własne, oraz dopuszczalnych metod ich odzysku, Dz.U. z 2016 r. poz. 93.
- [10] Ajdukiewicz A., Kliszczewicz A., *Problemy stosowania recyklingu w budownictwie betonowym*, [w:] *Zrównoważony rozwój w budownictwie*, red. A. Łapko, M. Broniewicz, J.A. Prusiel, Wydawnictwo Politechniki Białostockiej, Białystok 2008, s. 337–356.
- [11] Kijjanapanich P., Do A.T., Annachhatre A.P., Esposito G., Yeh D.H., Lens P.N.L., *Biological sulfate removal from construction and demolition debris leachate: effect of bioreactor configuration*, „Journal of Hazardous Materials” 2014, Vol. 269, s. 38–44.
- [12] Gastaldi D., Canonico F., Capelli L., Buzzi L., Boccaleri E., Irico S., *An investigation on the recycling of hydrated cement from concrete demolition waste*, „Cement & Concrete Composites” 2015, Vol. 61, s. 29–35.
- [13] Garbarnio E., Blengini G.A., *The economics of construction and demolition waste (C&DW) management facilities*, [w:] *Handbook of recycled concrete and demolition waste – Economics of management facilities*, ed. F. Pacheco-Torgal a.a., Woodhead Publ., B.m. 2013, s. 108–138.
- [14] Asakura H., *Removing gypsum from construction and demolition waste (C&DW)*, [w:] *Handbook of recycled concrete and demolition waste – Removing gypsum*, B.m. 2013, s. 479–499.
- [15] Hietel M., *Waste management plants and technology for recycling construction and demolition (C&D) waste: state-of-the-art and future challenges*, [w:] *Handbook of recycled concrete and demolition waste – Waste management plants and technology*, B.m. 2013, s. 53–75.
- [16] Vegas I., Broos K., Nielsen P., Lambertz O., Lisbona A., *Upgrading the quality of mixed recycled aggregates from construction and demolition waste by using near-infrared sorting technology*, „Construction and Building Materials” 2015, Vol. 75, s. 121–128.

- [17] Martín - Morales M., Zamorano M., Ruiz - Moyano A., Valverde - Espinosa I., *Characterization of recycled aggregates construction and demolition waste for concrete production following the Spanish Structural Concrete Code EHE-08*, „Construction and Building Materials” 2011, Vol. 25, s. 742–748.
- [18] Leiva C., Solís - Guzmán J., Marrero M., García Arenas C., *Recycled blocks with improved sound and fire insulation containing construction and demolition waste*, „Waste Management” 2013, Vol. 33, s. 663–671.
- [19] Rodrigues F., Carvalho M.T., Evangelista L., de Brito J., *Physicochemical and mineralogical characterization of fine aggregates from construction and demolition waste recycling plants*, „Journal of Cleaner Production” 2013, Vol. 52, s. 438–445.
- [20] Martínez S.P., Cortina M.G., Martínez F.F., Sánchez A.R., *Comparative study of three types of fine recycled aggregates from construction and demolition waste (CDW), and their use in masonry mortar fabrication*, „Journal of Cleaner Production” 2016, Vol. 118, s. 162–169.
- [21] Silva R.V., de Brito J., Dhir R.K., *Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production*, „Construction and Building Materials” 2014, Vol. 65, s. 201–217.
- [22] Tam V.W.Y., *Recovery of Construction and Demolition Wastes*, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00024-6>, s. 385–396 (12.12.2015).
- [23] Dahlbo H., Bachér J., Lähtinen K., Jouttijärvi T., Suoheimo P., Mattila T., Sironen S., Myllymaa T., Saramäki K., *Construction and demolition waste management – a holistic evaluation of environmental performance*, „Journal of Cleaner Production” 2015, Vol. 107, s. 333–341.
- [24] Conceição Leite F. da, Santos Motta R. dos, Vasconcelos K.L., Bernucci L., *Laboratory evaluation of recycled construction and demolition waste for pavements*, „Construction and Building Materials” 2011, Vol. 25, Issue 6, s. 2972–2979.
- [25] Cardoso R., Silva R.V., Brito J. de, Dhir R., *Use of recycled aggregates from construction and demolition waste in geotechnical applications: A literature review*, „Waste Management” 2016, Vol. 49, s. 131–145.
- [26] Ulsen C., Kahn H., Hawlitschek G., Masini E.A., Angulo S.C., *Separability studies of construction and demolition waste recycled sand*, „Waste Management” 2013, Vol. 33, s. 656–662.
- [27] Ulsen C., Kahn H., Hawlitschek G., Masini E.A., Angulo S.C., John V.M., *Production of recycled sand from construction and demolition waste*, „Construction and Building Materials” 2013, Vol. 40, s. 1168–1173.
- [28] Ledesma E.F., Jiménez J.R., Ayuso J., Fernández J.M., de Brito J., *Maximum feasible use of recycled sand from construction and demolition waste for eco-mortar production, P. 1: Ceramic masonry waste*, „Journal of Cleaner Production” 2015, Vol. 87, s. 692–706.
- [29] http://swaid.stat.gov.pl/StanOchronaSrodowiska_dashboards/Raporty_predefiniowane/RAP_DBD_SROD_6.aspx (12.12.2015).
- [30] Paprotny W., Adamczyk Z., *Przystosowanie laserowego analizatora uziarnienia LAU-11 do pomiarów wielkości PM10 i PM2,5*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2012, nr 11, s. 76–87.

GRZEGORZ SIEMIĄTKOWSKI
ALFRED NOLEPA
KATARZYNA KIPRIAN

UTILIZATION OF WASTE FROM THE CERAMIC, ENERGY AND
CONSTRUCTION INDUSTRY IN ADSORPTION TECHNOLOGY

Keywords: sorbents, brick dust, fluidized fly ash, bottom waste from combustion, bypass dust.

The article is a description of the experience aimed at verifying the possibility of using brick dust, fly ash and bottom waste from lignite combustion or bypass dust, which came from the clinker firing line in the technology of adsorption of heavy metals in the water environment. All these materials have not yet found useful use, constituting a significant waste ballast. The research results achieved should be considered very promising. The analyzed waste in the experimental conditions described in the article showed very good sorption properties – in most cases reaching at least 82% of effectiveness. Noteworthy is the durability of sorption bonds. The desorption of heavy metals obtained in the experiment was, in most cases, insignificant. Positive research results give hope for prompt finding of useful use for the analyzed waste.