

Justyna Koniuszy-Nycz*

OCENA WYMYWALNOŚCI I BIODOSTĘPNOŚCI METALI CIĘŻKICH W POPIELE PRZEMYSŁOWYM Z BIOMASY

Streszczenie

W pracy dokonano oceny całkowitej zawartości oraz wymywalności i biodostępności metali: Fe, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Co w popiele przemysłowym z biomasy. Stwierdzono, że wymywalność metali z popiołu zależy od pH roztworu wodnego i zmienia się od 1 mg/kg (Cu, Cd, Ni, Fe) do 4 – 5 mg/kg (Cr, Co). Pb nie ulega ekstrakcji z popiołu, za pomocą wody jako ekstrahenta. Nie zaobserwowano regularności we wpływie pH układu na wymywalność metali. Do oceny mobilności oraz biodostępności metali wykorzystano ekstrakcję sekwencyjną wg metody Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, którą przeprowadzono konwencjonalnie oraz z zastosowaniem mineralizacji mikrofalowej. Scharakteryzowano ilościowo frakcje metali: rozpuszczalną w wodzie, wymienną, rozpuszczalną w kwasach, tlenkową, pseudosiarczkową i rezydualną. Stwierdzono, że zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji sekwencyjnej zwiększa efektywność wydzielenia większości badanych metali.

Słowa kluczowe: ekstrakcja sekwencyjna, popiół z biomasy, frakcjonowanie

WPROWADZENIE

Biomasa jest naturalnym źródłem energii, została zakwalifikowana do grupy najszybciej rozwijających się źródeł energii odnawialnej (OZE) w Polsce [Wiśniewski 2001, Bał 2006]. Według definicji Unii Europejskiej obejmuje ona wszelką substancję organiczną pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, jak też wszelkie pochodne substancje uzyskane z transformacji surowców pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego [Grassi 1992, Kubica 2002]. W ujęciu energetycznym biomasę definiuje się jako źródło pierwotnej energii pochodzenia roślinnego

* Państwowa Wyższa Szkoła Wschodnioeuropejska w Przemyślu

i zwierzęcego, które ulega biodegradacji i którego wykorzystanie w celach energetycznych jest nieograniczone. Mimo tego, aktualnie wykorzystuje się tylko około 7 % światowej produkcji biomasy [Pietrzak 2015]. Korzyści ekologiczne uzyskane podczas spalania biomasy są powodem badań nad jej wykorzystaniem w celach energetycznych i zastąpieniem surowców nieodnawialnych [Żmuda 2003, Galos 2009]. Zagrożenie dla środowiska stanowią mogą jednak, wchodzące w skład popiołów, metale takie jak: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn. Występują one w ilościach śladowych, w różnych formach chemicznych, różniących się mobilnością, a co za tym idzie biodostępnością. Do prawidłowego opisu wpływu metali ciężkich na środowisko niewystarczające jest oznaczenie całkowitego ich stężenia w badanej próbce ale rozpoznanie i scharakteryzowanie poszczególnych form danego pierwiastka [Jusko 2009, Ciesielczuk 2011]. W tym celu wykorzystuje się analizę specjacyjną, definiowaną jako proces identyfikacji i oznaczania różnych form chemicznych i fizycznych, w jakich dany pierwiastek występuje w badanej próbce [Namieśnik 1995, Hulanicki 1997]. Jedną z metod analizy specjacyjnej jest ekstrakcja sekwencyjna [Szumańska 2009]. Podstawą metody jest stopniowe oddzielenie frakcji chemicznych - metali, występujących w odmiennych formach chemicznych poprzez działanie na tę samą próbkę ekstrahentami o wzrastającej mocy elucyjnej.

Powstałe produkty uboczne spalania (UPS) m.in. popioły lotne tworzą szerokie możliwości do wykorzystania ich w przemyśle budowniczym, w celach przyrodniczych i. in. dziedzinach przemysłu [Głodek 2010]. Zastosowanie popiołów związane jest jednak z koniecznością prowadzenia badań nad racjonalnym ich wykorzystaniem. Wskazane jest pogłębienie wiedzy mając na uwadze aspekty środowiskowe, techniczne i prawne [Meller 2012, 2013].

MATERIAŁ I ZAKRES BADAŃ

Obiektem badań był popiół z biomasy (zrębki drzewne) z elektrociepłowni potrójnej, wysokosprawnej kogeneracji opalanej biomasą. Do badań otrzymano popiół powietrznie suchy, który ucierano w moździerz porcelanowym, a następnie agatowym.

1. Ekstrakcja jednoetapowa mieszaniną kwasów: HNO_3 , HF i HCl, w celu oznaczenia całkowitej zawartości w próbce metali: Fe, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Co [Kalembkieiwcz 2014],
2. Ekstrakcja wodą destylowaną o regulowanym pH w zakresie 1 – 10, w celu zbadania i oceny wymywalności metali z próbki popiołu,
3. Ekstrakcja sekwencyjna według metody Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, w celu analizy specjacji funkcjonalnej oraz oceny mobilności metali,

4. Ekstrakcja sekwencyjna według metody Tessiera [Tessier 1979] z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą, wspomaganą mikrofalowo, w celu zbadania i oceny wpływu mineralizacji mikrofalowej na wydajność ekstrakcji sekwencyjnej.

Roztwory ekstrakcyjne oraz warunki ekstrakcji zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Warunki ekstrakcji sekwencyjnej

Tab. 1. Conditions of sequential extraction

Etap	Fracja	Odczynnik ekstrahujący	Warunki prowadzenia ekstrakcji
0	Rozpuszczalna w wodzie	50 cm ³ H ₂ O, pH = 7	2h/25°C
1	Jonowymienna	50 cm ³ 1 M MgCl ₂ , pH = 7	1h/25°C
2	Rozpuszczalna w kwasach	50 cm ³ CH ₃ COOH/CH ₃ COONa (pH = 5)	5h/25°C
3	Tlenkowa	50 cm ³ 0,04 M NH ₂ OH•HCl w 25 % kwasie octowym, pH = 2	6h/96°C
4	Pseudosiarczkowa	a) 50 cm ³ 30% H ₂ O ₂ (pH = 2)	6h/85°C
		b) 50 cm ³ 3,2 M CH ₃ COONH ₄ w 20 % HNO ₃	1h/25°C
5	Rezydualna	20 cm ³ HNO ₃ i 10 cm ³ HClO ₄ 15 cm ³ HCl (1:1) v/v	1h/90°C 1h/90°C

W sposób analogiczny przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną metodą Tessiera wspomaganą mikrofalowo. Każdy etap ekstrakcji prowadzono przez 10 min, w temperaturze: frakcje F0 – F2 oraz F5: 75°C, frakcje F4a i F4b: 85°C.

Stężenia badanych metali w roztworach poekstrakcyjnych oznaczono za pomocą absorpcyjnego spektrometru atomowego ze wzbudzeniem płomieniowym. Dla każdej próbki popiołu wykonano trzy równoległe próby.

WYNIKI I DYSKUSJA

Wyznaczono zawartość całkowitą badanych metali w popiele przemysłowym z biomasy. Zawartość żelaza wynosiła 0,67 %. Jako mikroskładniki w badanym popiele wystąpiły takie metale jak: cynk (335,0 mg/kg), nikiel (145,0 mg/kg), ołów (110,0 mg/kg), miedź (100,0 mg/kg), kobalt (25,0 mg/kg), chrom (15,0 mg/kg) i kadm (10,0 mg/kg).

WYMYWALNOŚĆ METALI Z POPIOŁU ZA POMOCĄ WODY O REGULOWANYM pH W ZAKRESIE 1 – 10

Dokonano oceny wpływu odczynu roztworów wodnych na wydajność ekstrakcji wybranych metali z badanego popiołu. Zawartość metali w popiele przemyślowym z biomasy, w przeliczeniu na suchą masę popiołu zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Wymywalność metali za pomocą wody jako ekstrahenta, pH 1 – 10

Tab. 2. Leaching of metals by using extraction water, pH 1 – 10

pH	Zn ppm	Cu ppm	Cr ppm	Cd ppm	Pb ppm	Ni ppm	Co Ppm	Fe ppm
1	2,0	1,0	3,0	1,0	dl	3,0	2,0	3,0
2	dl	1,0	3,0	1,0	dl	2,0	3,0	1,0
3	dl	dl	3,0	1,0	dl	1,0	3,0	1,0
4	dl	dl	3,0	dl	dl	2,0	4,0	1,0
5	dl	dl	4,0	dl	dl	3,0	5,0	2,0
6	dl	1,0	4,0	dl	dl	1,0	3,0	2,0
7	dl	1,0	3,0	dl	dl	1,0	3,0	2,0
8	dl	dl	4,0	dl	dl	dl	3,0	1,0
9	dl	dl	4,0	dl	dl	dl	2,0	1,0
10	dl	dl	4,0	dl	dl	dl	3,0	1,0

dl – determination limit

Na podstawie przeprowadzonych badań, na danym poziomie wykrywalności cynku w roztworach poekstrakcyjnych, stwierdzono, że metal ulega ekstrakcji z popiołu wyłącznie za pomocą roztworu wodnego, dla którego wartość pH wynosi 1. Ekstrakcji ulega forma kationowa Zn^{2+} na poziomie 2,0 mg/kg w przeliczeniu na suchą masę popiołu.

Miedź ulega ekstrakcji w dwóch wąskich przedziałach pH roztworów wodnych. W zakresie pH 1 – 2 ekstrakcji ulega 1,0 mg/kg miedzi, w przeliczeniu na suchą masę popiołu. W tym zakresie pH ekstrakcji ulega miedź na I i II stopniu utlenienia. W zakresie pH 6 – 7 ekstrakcji ulega przede wszystkim jon dwuwartościowy Cu^{2+} .

Chrom ulega ekstrakcji roztworami wody w całym badanym zakresie pH. W środowisku silnie kwaśnym i kwaśnym (pH 1 – 4) ekstrakcji ulega 3,0 mg/kg chromu w przeliczeniu na suchą masę popiołu. W podanym zakresie pH chrom występuje w postaci Cr^{2+} , Cr^{3+} i $CrOH^{2+}$. W zakresie pH 5 – 6 wymywalność chromu jest większa (4,0 mg/kg), w tym zakresie pH dominującą ekstrahowaną formą chromu jest również Cr^{2+} . W środowisku obojętnym wymywalność chromu ponownie maleje do wartości 3,0 mg/kg, natomiast w zakresie wyższych wartości pH 8 -10 wynosi 4,0 mg/kg.

Kadm ulega ekstrakcji wyłącznie w zakresie niskich wartości pH roztworów wodnych (1 – 3), wówczas ekstrakcji ulega 1,0 mg/kg kadmu, w formie kationu Cd^{2+} .

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ołów nie ulega ekstrakcji za pomocą roztworów wodnych w badanych zakresie pH.

Nikiel ulega ekstrakcji w postaci Ni^{2+} za pomocą roztworów wodnych o odczynie kwaśnym. Wymywalność metalu mieści się w granicach od 3,0 mg/kg (pH = 1) do 1,0 mg/kg (pH = 7). W zakresie pH 8 – 10 nikiel nie ulega ekstrakcji, gdyż występuje w postaci $\text{Ni}(\text{OH})_2$, który jest nierozpuszczalny w wodzie.

Kobalt ulega ekstrakcji za pomocą roztworów wodnych w całym badanym zakresie pH. Ekstrakcji w przedziale pH 1 - 7 ulega przeważająca forma Co^{2+} , wówczas wymywalność mieści się w zakresie 2,0 – 3,0 mg/kg w przeliczeniu na suchą masę popiołu, z tym, że największą wartość odnotowano podczas ekstrakcji roztworem o pH = 5. W zakresie pH 7 – 10 ekstrakcji ulega również kobalt w postaci CoOH^+ i $\text{Co}(\text{OH})_3^-$.

Żelazo ulega ekstrakcji za pomocą roztworu o odczynie silnie kwaśnym (pH = 1) w formie kationów na II i III stopniu utlenienia, na poziomie 3,0 mg/kg. W zakresie pH 2 – 4 ekstrahuje się 1,0 mg/kg żelaza w przeliczeniu na suchą masę popiołu. W podanym zakresie pH występuje wówczas w formie Fe^{2+} i FeOH^{2+} . W zakresie pH 5 – 7 ekstrakcji ulega wyłącznie dwudodatnia forma kationowa żelaza, której stężenie przy pH ok. 9 gwałtownie maleje. Wówczas ekstrakcji ulega forma FeOH^+ .

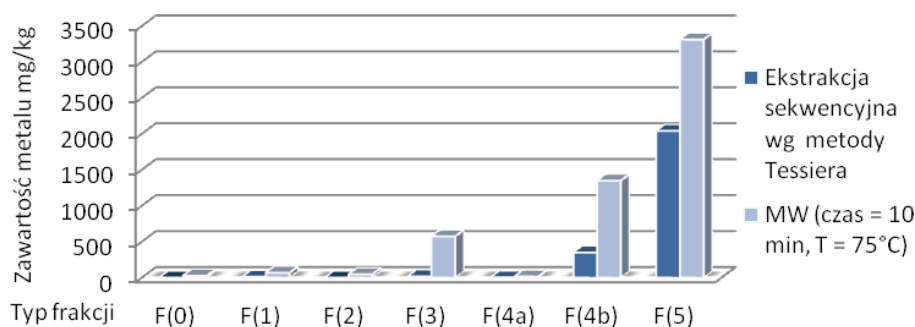
EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA

Podczas badań eksperymentalnych przeprowadzono siedmioetapową ekstrakcję sekwencyjną wg procedury Tessiera z wprowadzeniem etapu wstępnego ługowania wodą konwencjonalnie oraz wspomaganą mikrofalowo. Podczas ekstrakcji otrzymano frakcje metali: F(0) – rozpuszczalną w wodzie, F(1) – jonowymienną, F(2) – rozpuszczalną w kwasach, F(3) – tlenkową, F(4a) i (4b) – pseudosiarczkową i F(5) – rezydualną.

Porównano przebieg ekstrakcji sekwencyjnej prowadzonej metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo.

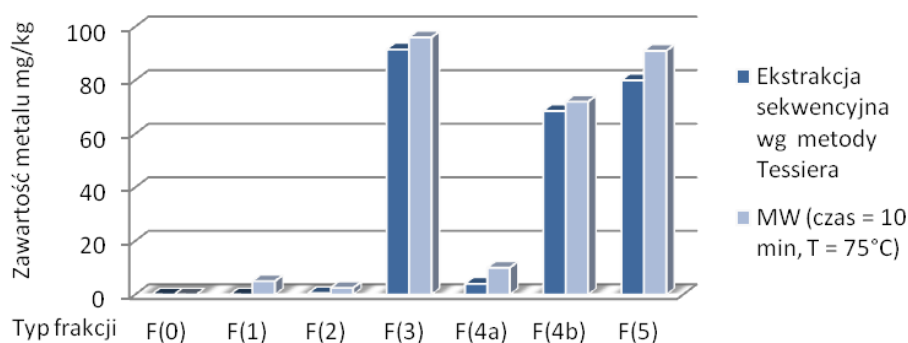
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że zawartość żelaza we frakcjach: rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej, rozpuszczalnej w kwasach i pseudosiarczkowej F4a otrzymanych podczas ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo nie zwiększa się. Zawartość żelaza we frakcji tlenkowej zmienia się znacząco z 18,5 mg/kg (metoda konwencjonalna) do 575,0 mg/kg. Ekstrakcji za pomocą roztworu octanu amonu w metodzie konwencjonalnej ulega 350,0 mg/kg żelaza. Działanie promieniowania mikrofalowego zwiększa tę wartość do

1350,0 mg/kg. Zawartość metalu we frakcji F5 otrzymanej metodą konwencjonalną wynosi 2041,5 mg/kg i wzrasta do 3312,5 mg/kg (ekstrakcja wspomaganą mikrofalowo).



Rys. 1. Zawartość żelaza w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

Fig. 1. Iron content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

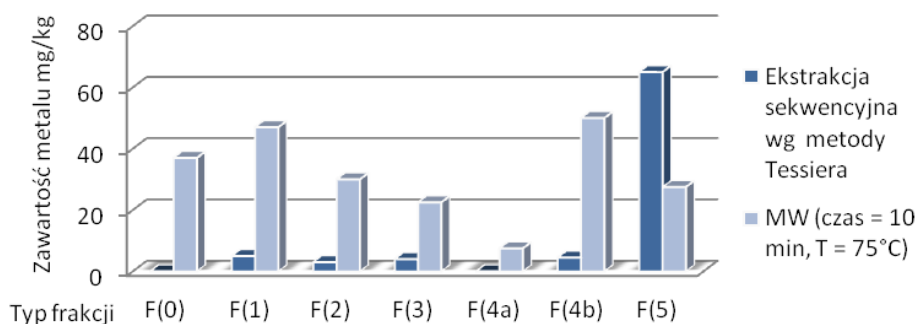


Rys. 2. Zawartość cynku w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

Fig. 2. Zinc content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

Stwierdzono, że frakcje cynku: rozpuszczalna w wodzie, wymienna oraz rozpuszczalna w kwasach ulegają ekstrakcji w niewielkim stopniu bez względu na zastosowanie promieniowania mikrofalowego. Udział frakcji tlenkowej jest duży, jednak wpływ mineralizacji na zawartość cynku we frakcji F3 jest niewielki. Zawartość metalu zmienia się z 91,5 mg/kg w metodzie konwencjonalnej do 96,0 mg/kg podczas ekstrakcji wspomagananej. Zawartość cynku we frakcji pseudosiarczkowej F4a zmienia się z 4,0 mg/kg do 10,0 mg/kg. Zawartość metalu

we frakcji pseudosiarczkowej F4b jest duża, w metodzie konwencjonalnej wynosi 68,5 mg/kg, natomiast we frakcji otrzymanej w wyniku procesu wspomaganego mikrofalowo nieznacznie ulega zwiększeniu. Zawartość cynku we frakcji rezydualnej otrzymanej metodą konwencjonalną wynosi 80,0 mg/kg, promieniowanie mikrofalowe zwiększa zawartość metalu w tej frakcji do 91,0 mg/kg w przeliczeniu na suchą masę popiołu.

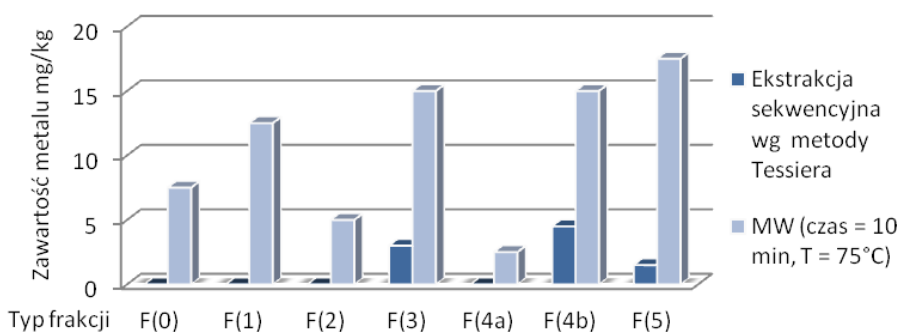


Rys. 3. Zawartość niklu w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)
 Fig. 3. Nickel content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

Wyniki uzyskane podczas przeprowadzonych badań wskazują na znaczący wpływ mineralizacji mikrofalowej na przebieg ekstrakcji sekwencyjnej badanego popiołu. Nikiel nie ulega ekstrakcji wodą (pH = 7) metodą konwencjonalną. Dostarczenie energii promieniowania mikrofalowego powoduje znaczny wzrost zawartości metalu we frakcji F0 wynoszący 37,0 mg/kg. W przypadku frakcji wymiennej również odnotowano znaczące różnice, podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną ekstrahuje się 5 mg/kg metalu. Zastosowanie mikrofal zwiększa zawartość niklu do 47,0 mg/kg. Zawartość niklu we frakcji tlenkowej otrzymanej metodą konwencjonalną wynosi 4 mg/kg a po zastosowaniu mikrofal ekstrahuje się ok. 22,5 mg/kg metalu. W przypadku frakcji pseudosiarczkowej F4a otrzymanej w wyniku ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo otrzymano 7,5 mg/kg niklu podczas gdy metodą konwencjonalną ta frakcja metalu nie ekstrahuje się. Zawartość metalu we frakcji F4b znacząco wzrasta w procesie wspomaganym mikrofalowo (50,0 mg/kg). Zawartość niklu jest największa we frakcji rezydualnej otrzymanej w wyniku ekstrakcji konwencjonalnej i wynosi 65,0 mg/kg.

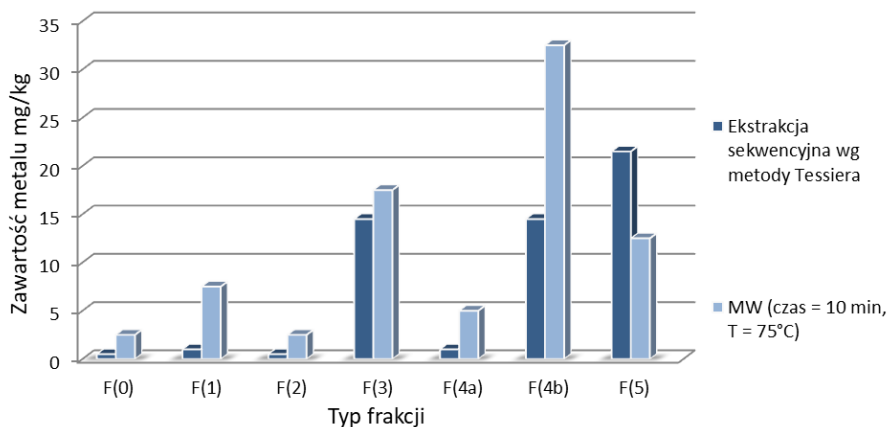
Przeprowadzone badania wskazują na znaczący wpływ mineralizacji mikrofalowej na przebieg ekstrakcji ołowiu z badanego popiołu. Niekstrahowalne konwencjonalną metodą frakcje F0 – F2 ulegają ekstrakcji z dużą wydajnością dzięki zastosowaniu promieniowania mikrofalowego. Ilość metalu we frakcji rozpuszczalnej w wodzie wzrasta się do 7,5 mg/kg, we frakcji wymiennej wzrasta do

10,0 mg/kg i 5,0 mg/kg we frakcji rozpuszczalnej w kwasach. Zawartość ołowiu we frakcji tlenkowej otrzymanej metodą konwencjonalną wynosi 3 mg/kg a po zastosowaniu mineralizacji wzrasta 5-krotnie. Frakcja F4a nieekstrahowalna w metodzie konwencjonalnej, ulega ekstrakcji w ilości 2,5 mg/kg po zastosowaniu mineralizacji mikrofalowej. Zastosowanie mineralizacji zwiększa zawartość ołowiu we frakcji pseudosiarczkowej (F4b) z 4,5 do 15,0 mg/kg. Zawartość ołowiu we frakcji rezydualnej otrzymanej metodą konwencjonalną jest najniższa i wynosi 1,5 mg/kg. Wspomaganie ostatniego etapu ekstrakcji sekwencyjnej promieniowaniem mikrofalowym zmienia zawartość metalu do 17,5 mg/kg.



Rys. 4. Zawartość ołowiu w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

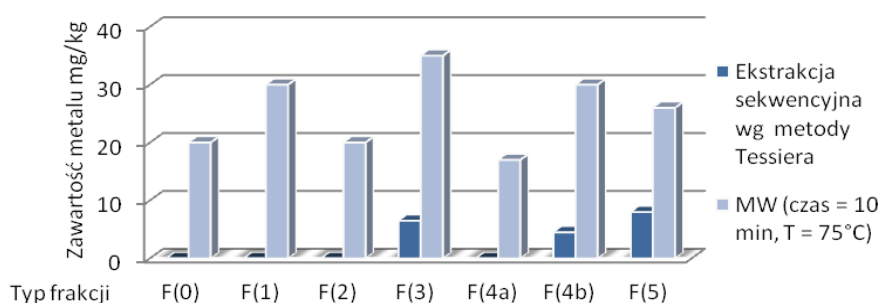
Fig. 4. Lead content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)



Rys. 5. Zawartość miedzi w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

Fig. 5. Copper content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

Zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji miedzi z próbki popiołu powoduje 5-krotne zwiększenie zawartości metalu we frakcji rozpuszczalnej w wodzie: z 0,5 mg/kg do 2,5 mg/kg. Zawartość metalu we frakcji wymiennej zmienia się z 1 mg/kg (metoda konwencjonalna) do 7,5 mg/kg po prowadzeniu procesu wspomaganego mikrofalowo. Przebieg ekstrakcji buforem octanowym (pH = 5) jest taki sam jak za pomocą wody (pH = 7). Odnotowano nieznaczny wpływ mineralizacji na zawartość miedzi we frakcji tlenkowej. Zmienia się on z 14,5 mg/kg do 17,5 mg/kg po prowadzeniu procesu wspomaganego mikrofalowo, 5-krotnie wzrasta natomiast zawartość miedzi we frakcji F4a po zastosowaniu mineralizacji. Duże różnice w ilości wyekstrahowanej frakcji F4b wynikają również z zastosowania mineralizacji podczas ekstrakcji roztworem octanu amonu. Ilość wyekstrahowanej miedzi zmienia się z 14,5 mg/kg do 32 mg/kg. Zawartość frakcji rezydualnej jest większa podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wynosi 21,5 mg/kg miedzi w przeliczeniu na suchą masę popiołu.

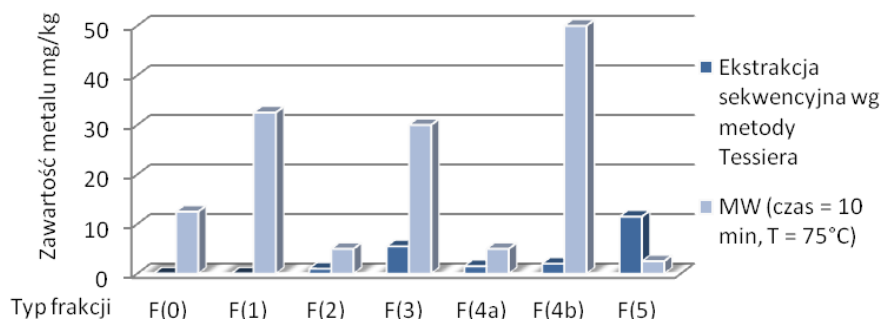


Rys. 6. Zawartość chromu w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

Fig. 6. Chrome content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie ekstrakcji sekwencyjnej wspomaganą mikrofalowo zwiększa zawartość chromu we wszystkich frakcjach chemicznych w sposób znaczący. Nieekstrahowalną metodą konwencjonalną frakcje chromu F0 – F2 ulegają ekstrakcji po dostarczeniu energii mikrofal. Zawartość chromu we frakcjach: rozpuszczalnej w wodzie i kwasach osiąga wartość 20 mg/kg, natomiast we frakcji wymiennej sięga 30,0 mg/kg. Ekstrahowalną metodą konwencjonalną chrom (frakcja tlenkowa) w ilości 6,5 mg/kg po zastosowaniu mineralizacji ekstrahuje się w ilości 35,0 mg/kg po zastosowaniu mineralizacji mikrofalowej. Nieekstrahowalną metodą konwencjonalną frakcja F4a ulega ekstrakcji po zastosowaniu mikrofal w ilości 17 mg/kg. Duże różnice wynikają z zastosowania mineralizacji podczas ekstrakcji roztworem octanu amonu. Zawartość chromu zmienia się z 4,5 mg/kg do 30 mg/kg. Zawartość chromu we frakcji rezydualnej waha się w granicach

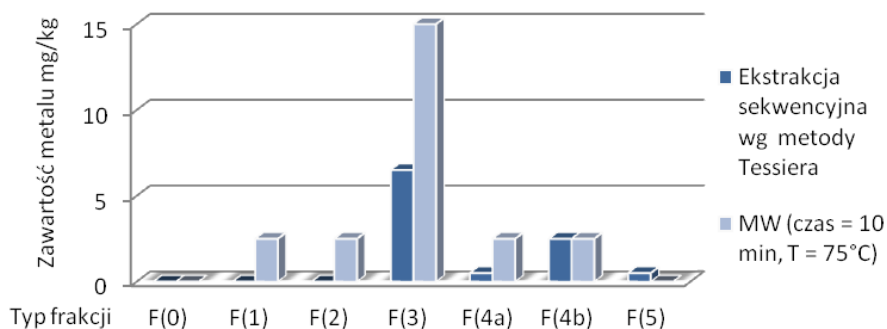
8,0 mg/kg (metoda konwencjonalna) do 26,0 mg/kg podczas mineralizacji mikrofalowej.



Rys. 7. Zawartość kobaltu w przeliczeniu na suchą masę popiołu, otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

Fig. 7. Cobalt content calculated on dry ash mass, investigated by conventional and microwave assisted extraction (MW)

Nieekstrahowalne konwencjonalną metodą frakcje kobaltu: rozpuszczalna w wodzie i wymienna, ulegają ekstrakcji po zastosowaniu mineralizacji mikrofalowej. Zawartość metalu we frakcji rozpuszczalnej w wodzie wzrasta do 12,5 mg/kg, a w wymiennej do 32,5 mg/kg. Znaczący wpływ mineralizacji odnotowano na ekstrakcję frakcji tlenkowej z 5,5 mg/kg do 30,0 mg/kg. Podczas ekstrakcji frakcji F4b zawartość metalu zwiększyła się aż 25-krotnie po zastosowaniu mineralizacji. Większy udział frakcji rezydualnej odnotowano podczas ekstrakcji konwencjonalnej (11,5 mg/kg), w przypadku ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo zawartość kobaltu wynosi 2,5 mg/kg.



Rys. 8. Zawartość kadmu w przeliczeniu na suchą masę popiołu otrzymana podczas ekstrakcji metodą konwencjonalną i wspomaganą mikrofalowo (MW)

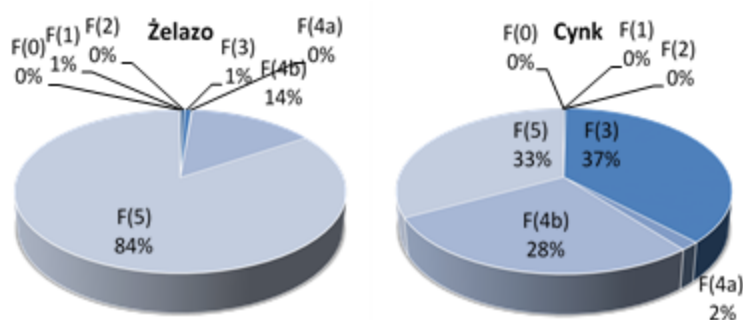
Fig. 8. Cadmium content calculated on dry ash mass obtained under conventional and microwave assisted extraction (MW)

Na podstawie opracowanych wyników stwierdzono, że kadm nie ulega ekstrakcji wodą ($\text{pH} = 7$). Zastosowanie ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo wpływa na zawartość kadmu we frakcji wymiennej i rozpuszczalnej w kwasach. Nieekstrahowalny konwencjonalną metodą kadm, przy zastosowaniu mineralizacji ekstrahuje się na poziomie 2,5 mg/kg. Podczas procesu konwencjonalnego kadm ulega ekstrakcji za pomocą roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy w ilości 6,5 mg/kg, zastosowanie energii promieniowania mikrofalowego zmienia zawartość metalu w tej frakcji do 15,0 mg/kg. Zawartość frakcji pseudosiarczkowej ekstrahowalnej 30 % nadtlakiem wodoru zmienia się od 0,5 mg/kg podczas ekstrakcji konwencjonalnej do 2,5 mg/kg przy zastosowaniu mikrofal. Frakcja F4b jest niezależna od warunków prowadzenia procesu – zawartość metalu wynosi 2,5 mg/kg. Zawartość kadmu we frakcji rezydualnej bez wspomżenia mikrofalami wynosi 0,5 mg/kg. Na danym poziomie wykrywalności nie stwierdzono obecności kadmu we frakcji rezydualnej otrzymanej w wyniku ekstrakcji wspomaganą mikrofalowo.

OCENA MOBILNOŚCI METALI Z PRÓBKI POPIOŁU

Frakcję chemiczną definiuje się jako część analitu, która w określonych warunkach procesu ekstrakcji (tj.: rodzaju odczynnika ekstrahującego, temperatury, czasu prowadzenia procesu) ulega ekstrakcji z materiału do roztworu.

Dokonano oceny zawartości poszczególnych frakcji chemicznych badanych metali w popiele z biomasy oraz oceny mobilności metalu do środowiska. Za frakcje mobilne uważa się takie, które posiadają zdolność do migracji z popiołu do wód i gleby w warunkach zbliżonych do środowiskowych. Warunki takie spełniają etapy 0, 1 i 2 ekstrakcji sekwencyjnej.

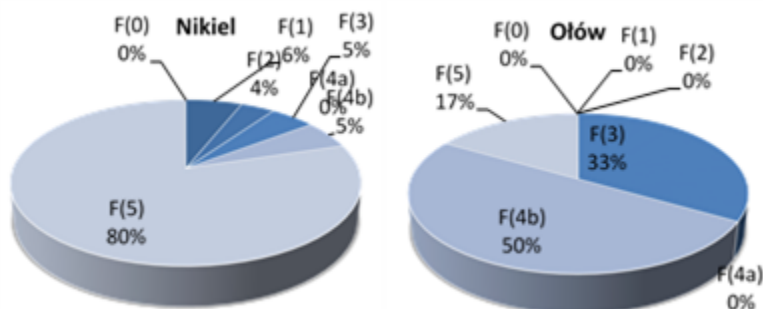


Rys. 9. Procentowy udział frakcji chemicznych metalu w badanym popiole, w stosunku do sumy wszystkich frakcji

Fig. 9. Percentage of chemical fractions of metal in the examined ash, in relation to the sum of all fractions

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość żelaza tworzą szereg: rezydualna < pseudosiarczkowa < wymienna = tlenkowa. Frakcją mobilną żelaza w badanym popiele jest wyłącznie frakcja wymienna, która stanowi 1 % jego całkowitej zawartości w popiele.

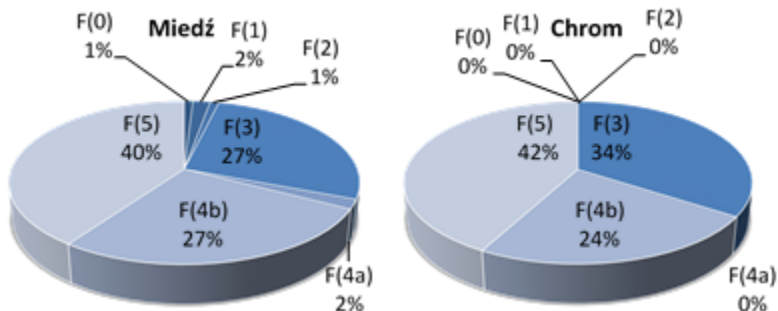
Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość cynku tworzą szereg: tlenkowa < rezydualna < pseudosiarczkowa. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym popiele nie występują mobilne środowiskowo formy cynku.



Rys. 10. Procentowy udział frakcji chemicznych metalu w badanym popiele, w stosunku do sumy wszystkich frakcji

Fig. 10. Percentage of chemical fractions of metal in the examined ash, in relation to the sum of all fractions

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość niklu tworzą szereg: rezydualna < wymienna < tlenkowa = pseudosiarczkowa < rozpuszczalna w kwasach. Frakcje mobilne niklu w badanym popiele (wymienna i rozpuszczalna w kwasach) stanowią 10% jego całkowitej zawartości w popiele.



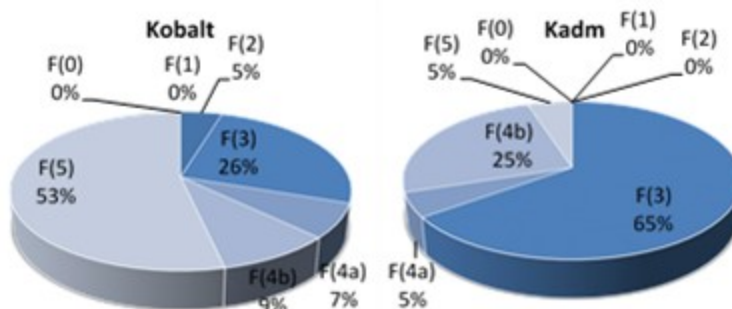
Rys. 11. Procentowy udział frakcji chemicznych metalu w badanym popiele, w stosunku do sumy wszystkich frakcji

Fig. 11. Percentage of chemical fractions of metal in the examined ash, in relation to the sum of all fractions

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość ołowiu tworzą szereg: pseudosiarczkowa < tlenkowa < rezydualna. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym popiele nie występują mobilne formy ołowiu.

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość miedzi tworzą szereg: rezydualna < pseudosiarczkowa < tlenkowa < wymienna < rozpuszczalna w wodzie = rozpuszczalna w kwasach. Frakcje mobilne miedzi w badanym popiele (rozpuszczalna w wodzie, wymienna i rozpuszczalna w kwasach) stanowią 4 % jej całkowitej zawartości w popiele.

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość chromu tworzą szereg: rezydualna < tlenkowa < pseudosiarczkowa. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym popiele nie występują mobilne formy chromu.



Rys. 12. Procentowy udział frakcji chemicznych metalu w badanym popiele, w stosunku do sumy wszystkich frakcji

Fig. 12. Percentage of chemical fractions of metal in the examined ash, in relation to the sum of all fractions

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość kobaltu tworzą szereg: rezydualna < tlenkowa < pseudosiarczkowa < rozpuszczalna w kwasach.

Frację mobilne kobaltu w badanym popiele stanowi frakcja rozpuszczalna w kwasach, która stanowi 5 % jego całkowitej zawartości w popiele.

Fracje chemiczne popiołu, ze względu na zawartość kadmu tworzą szereg: tlenkowa < pseudosiarczkowa < rezydualna.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w badanym popiele nie występują mobilne formy kadmu.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza zawartości metali Fe, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Co w popiele przemysłowym z biomasy wykazała, że żelazo występuje jako makroskładnik w ilości 0,67 %, a pozostałe metale jako mikroskładniki w ilościach: cynk (335,0 mg/kg),

nikiel (145,0 mg/kg), ołów (110,0 mg/kg), miedź (100,0 mg/kg), kobalt (25,0 mg/kg), chrom (15 mg/kg) i kadm jako składnik śladowy (10,0 mg/kg).

Ekstrakcja metali z badanego popiołu za pomocą wody destylowanej o regulowanym pH w zakresie 1 – 10 wykazała, że wymywalność metali zależy od pH roztworu wodnego, nie odnotowano jednak regularności wpływu odczynu układu na wymywalność metali. Ołów nie ulega ekstrakcji z popiołu, za pomocą wody jako ekstrahenta.

Charakterystyka ilościowa frakcji metali w badanym popiele wykazała, że mobilne formy metali, posiadające zdolność do migracji z popiołu do wód i gleby w warunkach zbliżonych do środowiskowych stanowią od 0 % (Zn, Pb, Cr, Cd) do kilku procent dla Fe, Cu, Co i 10 % dla Ni. Zastosowanie mineralizacji mikrofalowej podczas ekstrakcji sekwencyjnej (według metody Tessiera z wprowadzonym etapem wstępnym ługowania wodą) zwiększa efektywność wydzielania większości badanych metali.

LITERATURA

1. BAL R.; PIECHOCKI J.; 2006. Odnawialne źródła energii i możliwości ich praktycznego wykorzystania, Podlaska Fundacja Rozwoju Regionalnego, Białystok.
2. WISNIEWSKI G.; 2001. Dylematy wdrażania krajowej strategii rozwoju energii odnawialnej. Materiały Konferencyjne Odnawialne źródła energii u progu XXI wieku. IBMER, s. 42–49.
3. GRASSI G.; 1992. Electricity from biomass, CPL Press, Newburyt Berkshire, Eds., p. 72.
4. KUBICA K.; 2002. Spalanie biomasy i jej współspalanie z węglem, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.
5. PIETRZAK A.; 2015. Wykorzystanie ubocznych produktów współspalania węgla i biomasy w budownictwie jako proekologiczne działanie człowieka, Budownictwo o zoptymalizowanym potencjale energetycznym, t. 1 (15) s. 159-164.
6. ŻMUDA K.; 2003. Pozyskiwanie energii z biomasy – perspektywy wykorzystania surowców rolnych do produkcji biopaliw, Czysta Energia, t. 10 (26), s. 18–19.
7. GALOS K.; 2009. Surowce mineralne Polski, Mineralne surowce odpadowe, Wyd. Instytutu GSMiE PAN.
8. GŁODEK E.; 2010. Spalanie i współspalanie biomasy, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Opolu.
9. MELLER E.; BILENDA E.; 2012. Wpływ popiołów ze spalania biomasy na właściwości fizykochemiczne gleb lekkich, Polityka Energetyczna, t. 15, z. 3, s. 287-291.

10. MELLER E.; BILENDA E.; 2013. Wpływ nawożenia popiołami z biomasy na plon i pobranie składników przez kukurydzę zwyczajną, *Polityka Energetyczna*, t. 16, z. 3.
11. CIESIELCZUK T.; KUSZA G.; 2012. Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, t. 49.
12. JUSKO A.; 2009. Ash from different energy crops, *Proceedings of ECOpole*, Vol. 3, No. 1.
13. HULANICKI A.; 1997. Analiza specjacyjna próbek biologicznych. *Wiadomości chemiczne*, 51(3–4), s. 189–203.
14. NAMIEŚNIK J.; ŁUKASIAK J.; JAMRÓGIEWICZ Z.; 1995. Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowe PWN.
15. SZUMSKA M.; GWOREK B.; 2009. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, t. 41.
16. KALEMBKIEWICZ J.; CHMIELARZ U.; 2014. Functional speciation and leachability of titanium group from industrial fly ash, *Fuel* v. 123, p. 73 – 78.
17. TESSIER A.; CAMPBELL P.; BISSON M.; 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace. *Anal. Chem.*, v. 51(7) p. 844–851.

EVALUATION OF LEACHING AND BIOAVAILABILITY OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL BIOMASS ASHES

S u m m a r y

The purpose of the study was to evaluate the total content, leachability and bioavailability of Fe, Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Co in industrial ashes obtained from biomass combustion. It was found that metals occur in the test material as: macronutrient - iron (0,67 %), micronutrients - zinc (335,0 mg/kg), nickel (145,0 mg/kg), lead (110,0 mg/kg), copper (100,0 mg/kg), cobalt (25,0 mg/kg), chrome (15 mg/kg) and trace amount of cadmium (10,0 mg/kg). It was claimed that leachability of metals from ash depends on pH of solution and ranges from 1 mg/kg for (Cu, Cd, Ni, Fe) to 4 – 5 mg/kg for (Cr, Co) respectively. It was also found that lead was not extracted from ash, using water as extractant regardless of solution pH. In all experiments no regularities in the pH effect of metal leachability in the

investigated systems were observed. Tessier sequential extraction procedure was used to evaluate the mobility and bioavailability of metals, which was carried out conventionally and with aid of microwave digestion. In all experiments the following metal fractions were characterized: water-soluble, exchangeable, acid-soluble, oxide, pseudosulfide and residual fractions respectively. It has been found that the use of microwave mineralization during sequential extraction increases the efficiency of the release of most of the tested metals.

Key words: ash from biomass, sequential extraction, fractionation