

USUWANIE METALI NIEŻELAZNYCH Z WYKORZYSTANIEM WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH WYBRANYCH KARBONIZATÓW

REMOVAL OF NON-FERROUS METALS WITH USING SORPTION PROPERTIES OF SELECTED CHARs

Dominika Kufka, Dagmara Pułaczewska – „Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

W publikacji przedstawiono wyniki badań, w których przeprowadzono eksperymenty testujące właściwości sorpcyjne karbonizatów na rzeczywistych próbkach gleb, pobranych z miejsc skażonych metalami nieżelaznymi. W ramach prac wytwarzano mieszaniny testowe, w których wykorzystywano toksyczne podłoże oraz karbonizaty wytworzone z pelletu sosnowo-świerkowego i słomy. Przeprowadzone badania pozwoliły na weryfikację tezy dotyczącej oczyszczania środowiska za pomocą karbonizatów.

Słowa kluczowe: biomasa, karbonizat, sorpcja, metale nieżelazne

This publication presents the study, in which experiments were carried out to test the sorption properties of chars on soil samples, collected from places contaminated with non-ferrous metals. As a part of the work, test mixtures were prepared using toxic soil and chars made from pine and spruce pellets, as well as from straw. The study allowed to verify the thesis on environmental purification by means of chars.

Keywords: biomass, char, sorption, non-ferrous metals

Wstęp

Polska jest krajem o wysoko rozwiniętym przemyśle wydobywczym i przetwórczym kopalin. Ściśle związane jest z tym powstawanie znacznej ilości zanieczyszczeń środowiska oraz odpadów pochodzenia przemysłowego. Istotnym antropogenicznym źródłem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi jest przede wszystkim górnictwo i związana z nim przeróbka kopalin. W samym województwie dolnośląskim i śląskim 24% całkowitej masy odpadów przemysłowych stanowią odpady pochodzące z flotacji rud metali nieżelaznych. Tego rodzaju odpady w istotny sposób mogą wpływać na zanieczyszczenie gleb lub innych elementów środowiska. Pierwiastki metali nieżelaznych unieruchamiane są w przypowierzchniowej warstwie gleby, co wynika z ich znacznej siły wiązania przez jej kompleks sorpcyjny. W konsekwencji prowadzi to do przedostawania się ich do dalszych ogniw łańcucha pokarmowego (rośliny, zwierzęta ludzie) lub wtórnie wpływa na zanieczyszczenie wód i powietrza [1], dlatego też istotne jest opracowanie metod oczyszczania gleb z zanieczyszczeń metalami nieżelaznymi. Jednym ze sposobów jest opracowany przez badaczy ze szwajcarskiego Instytutu Ithaka [2] wpływ karbonizatów na remediację gleby oraz poprawę jej jakości oraz żyzności [3]. Definitywnie karbonizat jest heterogeniczną substancją bogatą w aromatyczne węgiel i minerały. Wytwarzany jest w kontrolowanych warunkach i może być wykorzystywany do celów, które nie wiążą się z jego szybką mineralizacją do ditlenku węgla i przez to może ostatecznie stać się dodatkiem do gleby.

Materiały i metody

Przygotowanie karbonizatów

Do wytworzenia karbonizatów wykorzystano dwa surowce biomasowe przechowywane w stanie powietrznie suchym tj. pellet sosnowo-świerkowy oraz słomę. Surowce poddano wstępnym analizom laboratoryjnym takim jak oznaczenie suchej masy (SM), wilgotności (W^a) oraz substancji organicznej i mineralnej (SO, A^a). Analizy wykonywano metodą wagową. Do oznaczenia SM wykorzystano Wagosuszarkę Radwag MAX 50/1/NH, gdzie na szalkach umieszczono surowce do badań. Następnie ważono je oraz suszono w zadanej temperaturze 105°C. Oznaczenie suchej masy wyrażone w % zawartości wody, następowało na podstawie różnicy mas kolejno badanych substratów. W następstwie tych badań, możliwe było oznaczenie zawartości % substancji organicznej i mineralnej (popiołu), poddając próbki spalaniu w piecu muflowym w temperaturze 550°C. Procentową zawartość substancji organicznej wyznaczono na podstawie różnicy mas i pozostałości po spalaniu [4]. Otrzymane wyniki badań zamieszczono w tabeli 1.

Proces pirolitycznej konwersji (karbonizacji) surowców prowadzono w modułowym reaktorze do pirolitycznej przeróbki materii organicznej. Opierał się on na termicznej konwersji próbek biomasy w zadanej temperaturze 400°C do karbonizatów. Proces termiczny prowadzono bez dostępu mediów utleniających z ciągłą kontrolą temperatury procesu (metodyka własna) [3]. Powyższe konwersje wykonywano w Laboratorium

Tab. 1. Zestawienie wyników analiz laboratoryjnych badanych surowców
 Tab. 1. Comparison of laboratory analysis of raw materials

Substrat	Pellet sosnowo-świerkowy	Słoma
Sucha masa (SM) [%]	94,6	5,2
Substancja organiczna (SO) [%]	99,2	92,1
Zawartość wilgoci W ^a [%]	5,4	94,8
Zawartość popiołu A ^a [%]	0,8	7,9

Zgazowania Węgla, „Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego.

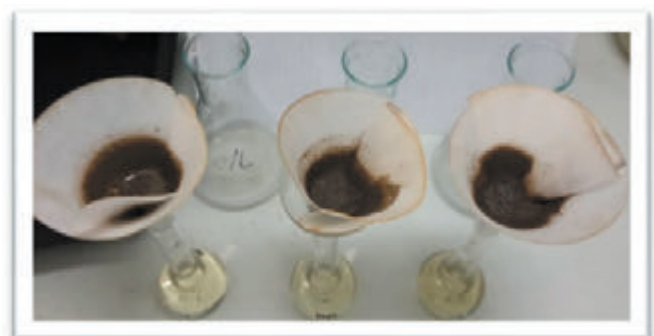
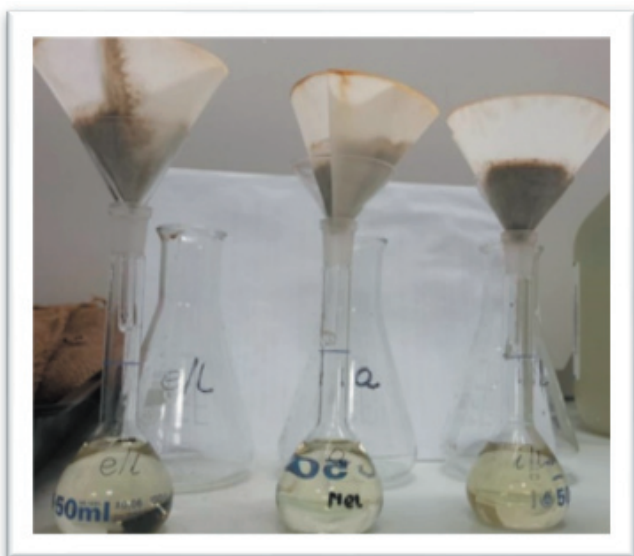
Wyznaczanie powierzchni właściwej BET i analiza porowatości

Próbki odważono w próbkach pomiarowych na wadze analitycznej XSE105 Mettler Toledo, a następnie umieszczono w stacji przygotowawczej Smart VacPrep, gdzie nastąpiło odgazowanie i wygrzewanie w temp. 350°C przez 8 godzin (pierwsze odgazowanie próbek było wykonane w temperaturze 120°C przez 8h, jednak zaobserwowano duży ubytek masy na etapie przygotowania próbek, w związku z czym zmieniono warunki odgazowania, tj. zwiększono temperaturę wygrzewania próbek). Próbkę pelletu, z uwagi na duży ubytek masy w trakcie przygotowania do analizy, odgazowano w temperaturze 350°C przez 20h. Po odgazowaniu, próbki ponownie zważono i umieszczono w analizatorze do sorpcji fizycznej Micromeritics 3Flex.

Wyznaczono izotermy adsorpcji i desorpcji dla wszystkich próbek w takich samych warunkach. Wyniki analizy poddano obróbce zachowując odpowiednie zakresy ciśnień dla każdej z metod oraz uzyskując jak najwyższy współczynnik korelacji. Powyższe analizy wykonywano w Laboratorium Materiałów Polimerowych, Wrocławskiego Centrum Badań EIT+.

Analiza metali ciężkich

Próbki do badań na zawartość metali nieżelaznych przygotowano zgodnie z metodyką przeprowadzania składników glebowych do roztworu [5]. Metoda ta polega na odważeniu 20 g próbki w stanie powietrzno-suchym, o granulacji poniżej 1 mm oraz dodaniu 100 ml 10% roztworu kwasu azotowego. Przygotowaną mieszaninę umieszczono w kolbie stożkowej i wytrząsano na mieszadle obrotowym (VWR Standard Analog Shaker) przez godzinę przy 30 obrotach na minutę. Następnie zawartość kolb przesączono przez sączi ilościowe średnie do kolbek o pojemności 50 cm³ (fot. 1) i dopełniono wodą destylowaną.

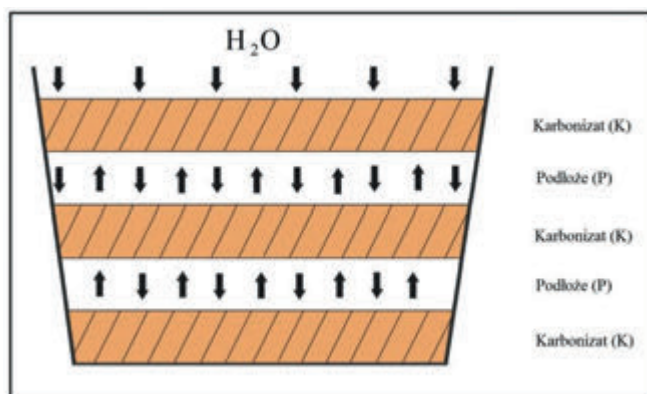


Fot. 1. Przygotowanie próbek do analiz na zawartość metali nieżelaznych
 Fot. 1. Samples preparation for content of non-ferrous metals analysis

Otrzymane próbki poddano oznaczeniu na zawartość metali nieżelaznych. Analizy wykonywano zgodnie z procedurami akredytowanego Laboratorium Badań Chemicznych Wód „Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego. Pomiary przeprowadzono na przy zastosowaniu Spektrometru Absorpcji Atomowej Perkin-Elmer typ 3100 (procedury PB – 12.12 i PB – 12-12 PB – 12.19, 12.15, 12.20 i 12.14) oraz Spektrometrze Perkin-Elmer typ Optima 2000DV (procedury zgodnie z zaleceniami producenta).

Eksperymenty inkubacyjne wielowariantowych mieszanin

W ramach prac badawczych przeprowadzono eksperymenty, których celem była ocena właściwości wybranych karbonizatów. Pobraną z miejsca skażonego i zanieczyszczonego próbkę podłoża (P) umieszczono w pojemnikach, a następnie przewarstwiono je wytypowanym karbonizatem (K). Pomiedzy poszczególnymi warstwami umieszczano podkład, który oddzielał od siebie poszczególne składniki, co uniemożliwiało wymieszanie się komponentów oraz pozwalało na odseparowanie podłoża od karbonizatu po zakończeniu eksperymentów.



Rys. 1. Schemat eksperymentów inkubacyjnych
Fig. 1. Scheme of incubation experiments

Tak przygotowane zestawy zalano wodą destylowaną w odpowiednich proporcjach (tab. 2.). Próbkę inkubowano przez okres 1 miesiąca. Następnie oddzielono podłoże od karbonizatu i wysuszono w komorze ciepła KCW-100, w temperaturze 105°C. Otrzymane próbki przesiano do frakcji poniżej 2 mm i poddano analizom na zawartość metali nieżelaznych, a w dalszej kolejności przeprowadzono testy fitotoksyczności.

Tab. 2. Proporcje poszczególnych składników dla eksperymentów sorpcyjnych
Tab. 2. Proportions of individual components for sorption experiments

Rodzaj próby	Oznaczenie próby	Udział wagowy próby [g]	Udział wagowy karbonizatu [g]	Udział wody [ml]
Próbka kontrolna	K	200,92	-	50
Próbka kontrolna z dodatkiem wody	KW	200,30	-	170
Próbka kontrolna z dodatkiem peltu	P	401,48	50,53	50
Próbka kontrolna z dodatkiem peltu i wody	PW	400,76	50,81	490
Próbka kontrolna z dodatkiem słomy	S	400,47	50,15	50
Próbka kontrolna z dodatkiem słomy i wody	SW	400,80	50,94	490



Fot. 2. Przykładowy zestaw eksperymentu sorpcyjnego
Fot. 2. Example set of sorption experiment

Po zakończeniu doświadczeń próbki wysuszone, przesiano do frakcji poniżej 2 mm i poddano dalszym analizom na zawartość metali nieżelaznych (wyniki zestawiono w tabeli 4). Zawartość metali nieżelaznych oznaczono również dla karbonizatów po zakończonych eksperymentach (BSW – karbonizat ze słomy, BPW – karbonizat z pelletu sosnowo-świerkowego).

Wyniki

Karbonizacja surowców

Pirolizę prowadzono w modułowym reaktorze na powietrze suchych próbach (pellet sosnowo-świerkowy, słoma) nagrzewanych do 400°C. Po osiągnięciu wskazanej temperatury, proces przebiegał samoczynnie. Każdy z procesów był powtórzony jednokrotnie. Wsady do reaktora przed każdym procesem konwersji ważono, a ich uśrednione masy, wraz

Tab. 3. Uśrednione masy początkowe surowców i końcowe produktów
Tab. 3. Average masses of initial raw materials and final products

Nazwa surowca	Pellet sosnowo-świerkowy	Słoma
Masa początkowa surowców n=2 [kg]	6,20	1,49
Nazwa produktu	Karbonizat z pelletu	Karbonizat ze słomy
Masa końcowa surowców n=2 [kg]	1,64	0,48

z masami powstałych produktów przedstawiono w tabeli 3.

Na zdjęciach (fot. 3, 4) przedstawiono efekt konwersji procesowanych surowców do karbonizatu.

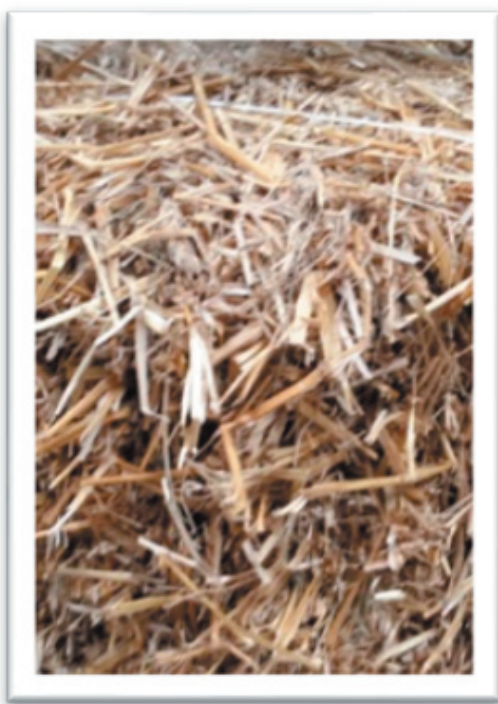
Wyniki analizy porowatości

Ze względu na problemy z odgazowaniem próbki karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego (próbka nr 1), izotermę adsorpcji i desorpcji wyznaczono jedynie dla karbonizatu ze słomy (próbka nr 2). W przypadku próbki nr 1 po kilku od-

gazowaniach w stacji przygotowania próbek Smart VacPrep (początkowo w 120°C przez 8h, następnie w 350°C przez 8h i później w tej samej temperaturze przez 20h) próbka nadal zawiera na powierzchni zanieczyszczenia, które nie pozwoliły urządzeniu uzyskać równowagi podczas pomiarów. Dla tej próbki udało się wyznaczyć powierzchnię BET za pomocą jednopunktowego pomiaru. Wyniki analizy poddano obróbce zachowując odpowiednie zakresy ciśnień dla każdej z metod oraz uzyskując jak najwyższy współczynnik korelacji (zestawienie w tabeli 4).



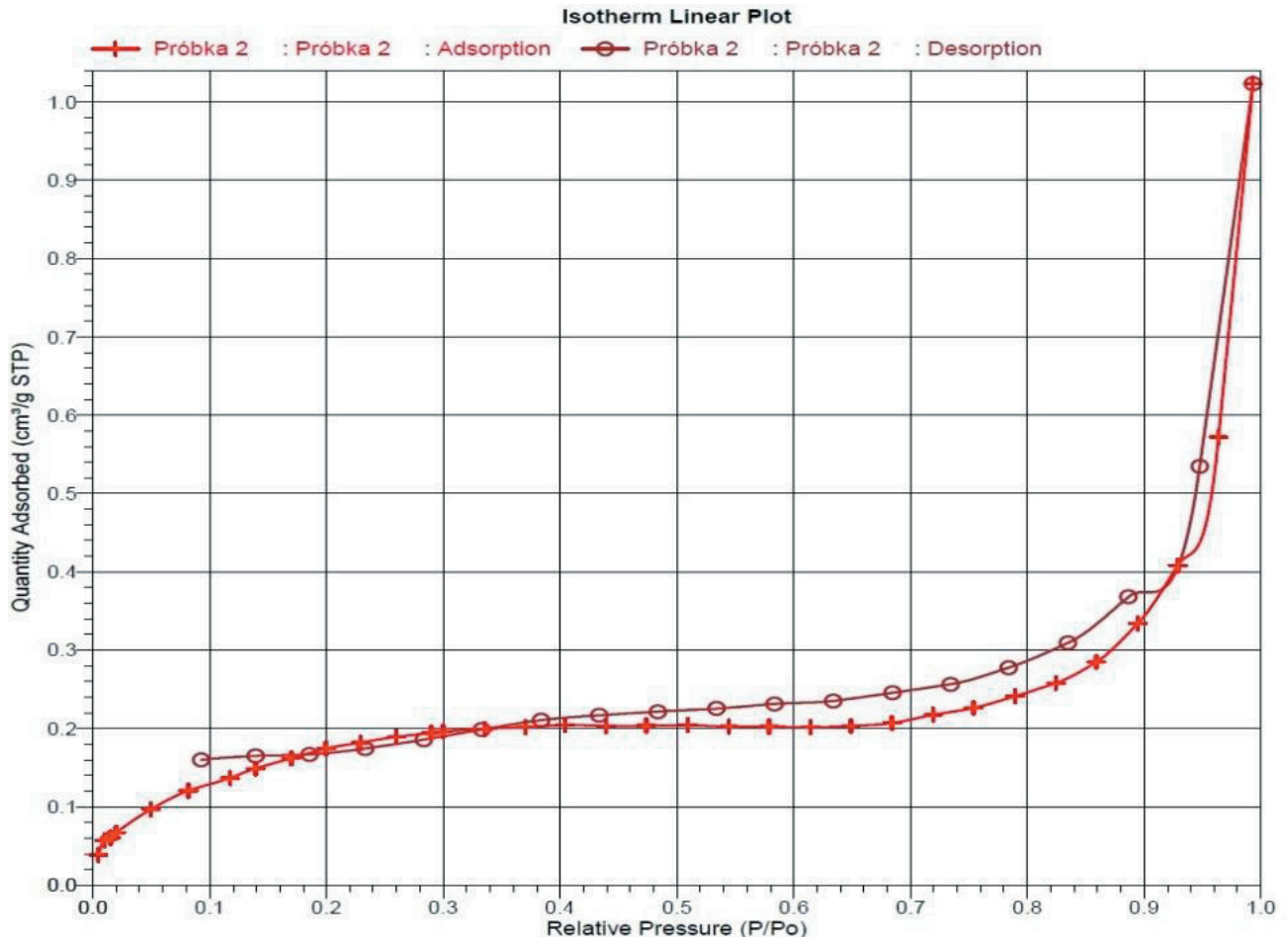
Fot. 3. Efekt konwersji pelletu sosnowo-świerkowego
Fot. 3. Conversion effect of pine and spruce pellet



Fot. 4. Efekt konwersji słomy
Fot. 4. Conversion effect of straw

Tab. 4. Zestawienie wyników powierzchni właściwej BET i porowatości, dla wybranych karbonizatów
 Tab. 4. Comparison of BET specific surface area and porosity results for selected chars

Karbonizat wytworzony z:	Czas odgazowania próbki [h]	Ubytek masy próbki po wygrzaniu [g]	Powierzchnia właściwa BET [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średnia średnica porów [nm]
Pellet sosnowo-świrkowy	36	0,0635	0,9	-	-
Słoma	16	0,0182	0,65	0,0015	9,2



Rys. 2. Izoterma adsorpcji i desorpcji karbonizatu ze słomy (próbka nr 2)
 Fig. 2. Adsorption and desorption isotherm of char from straw (sample 2)

Wyznaczoną izotermę adsorpcji/desorpcji dla próbki 2 zamieszczono na rysunku 2. Na podstawie uzyskanych danych ciśnienia i objętości gazu dla karbonizatu ze słomy, wyznaczono powierzchnię właściwą BET, średnią objętość porów oraz średnią średnicę porów. Badane próbki podczas etapu przygotowania wykazały znaczny ubytek masy.

Porównując powierzchnie właściwe badanych karbonizatów, można zauważyć że nie przedstawiają one wysokich wartości. Karbonizat z pelletu sosnowo-świrkowego wykazuje jednak większą powierzchnię właściwą niż karbonizat ze słomy. Zasadniczo zdolności adsorpcyjne danego materiału zależą od jego powierzchni (tj. im większa powierzchnia, tym większa jest zdolność sorpcji) [6]. Zatem mogłoby to sugerować, że będzie on cechował się lepszymi właściwościami sorpcyjnymi niż karbonizat ze słomy.

Wyniki analiz metali nieżelaznych

W tabeli 5 zestawiono wyniki analiz metali nieżelaznych dla próbek wyjściowych oraz po przeprowadzonych eksperymentach sorpcyjnych.

Na rysunkach 3-10 przedstawiono w formie graficznej wyniki, w celu oceny efektu sorpcji metali z wykorzystaniem badanych karbonizatów. W tym celu weryfikacji poddano podstawowe założenia projektu, które zakładały, że możemy mówić o skutecznej sorpcji, jeżeli kontrolna próbka gleby skażonej po eksperymencie zostanie zubożona w metale, a w przypadku testowanych karbonizatów, zauważone zostanie wzbogacenie w metale w stosunku do karbonizatów przed eksperymentem.

Na rysunkach 3-6 zaprezentowano zmiany, które zaobserwowano w karbonizatach (BPW w stosunku do BP oraz BSW

w stosunku do BP) przed i po eksperymencie na zawartość metali ciężkich i lekkich oraz w glebie przed i po eksperymencie (PW w stosunku do K oraz SW w stosunku do K) również w rozbiu na metale ciężkie i lekkie (rys. 7-10).

Analiza otrzymanych wyników wykazała prawidłowy efekt wzbogacenia karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego w metale ciężkie i lekkie, co można zaobserwować w przypadku większości badanych metali. Jedynie w przypadku niklu, manganu, żelaza i potasu stwierdzono tendencję odwrotną. W przypadku testowania zdolności sorpcyjnych karbonizatu ze słomy, po eksperymencie zaobserwowano wzbogacenie się karbonizatu w metale ciężkie we wszystkich badanych przypadkach, natomiast wśród metali lekkich tendencję odwrotną zaobserwowano jedynie dla potasu.

Na rysunkach 7 i 8 porównywano efekt zubożenia próbki gleby skażonej w metale w stosunku do próbki kontrolnej.

W przypadku zubożenia gleby w metale ciężkie po sorpcji karbonizatem z pelletu sosnowo-świerkowego, prawidłowy efekt zaobserwowano dla wszystkich badanych metali. Natomiast wśród metali lekkich jedynie stront wykazuje odwrotną tendencję.

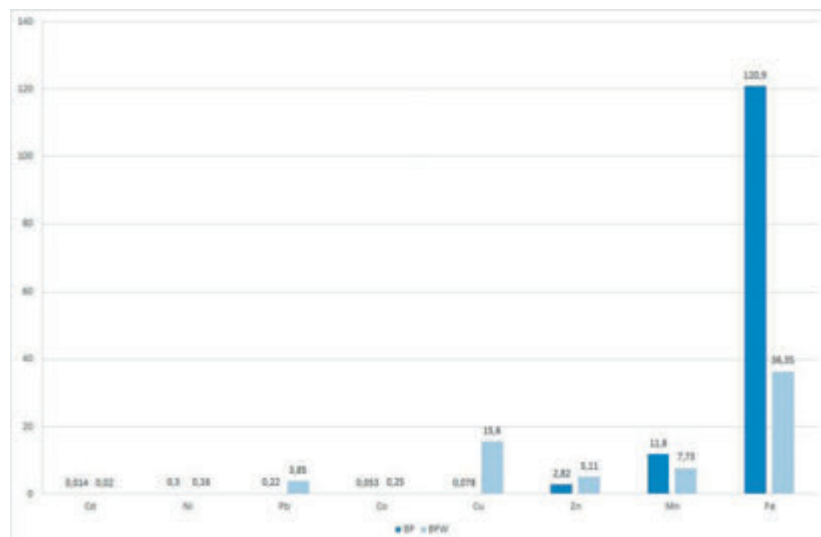
Ostatniej analizie, poddano wyniki przedstawiające zubożenia w metale ciężkie i lekkie próbki gleby skażonej w stosunku do gleby kontrolnej po eksperymencie sorpcyjnym z wykorzystaniem karbonizatu ze słomy (rys. 9 i 10). Sorpcję odnotowano jedynie w przypadku metali ciężkich takich jak kadm i mangan. W przypadku pozostałych metali ciężkich, nie zaobserwowano zubożenia próbki badanej gleby w stosunku do kontroli. Natomiast wśród metali lekkich właściwe rezultaty sorpcji otrzymano dla sodu, magnezu i wapnia. Pozostałe metale nie uległy procesowi sorpcji za pomocą karbonizatu ze słomy.

Tab. 5. Zestawienie wyników analizy metali [mg/l]

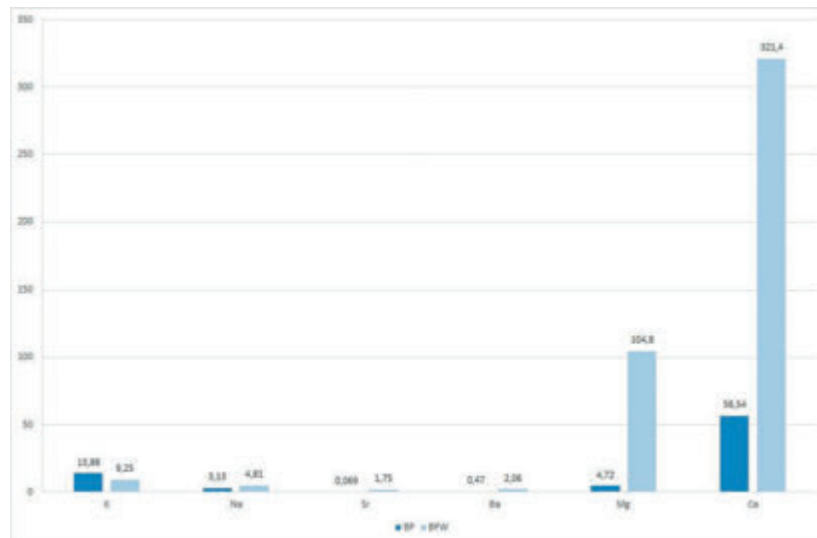
Tab. 5. Comparison of metals analysis results [mg/l]

Oznaczenia	Cd	Ni	Pb	Co	Cu	Zn	Mn	Fe	K	Na	Sr	Ba	Mg	Ca	
Nazwa próbki	BS	0,010	0,036	0,10	0,027	0,18	0,85	5,18	3,29	396,10	4,880	0,420	0,700	14,28	105,25
	BP	0,014	0,300	0,22	0,053	0,08	2,82	11,80	120,90	13,88	3,130	0,069	0,047	4,72	56,54
	K	0,281	1,967	67,43	5,809	156,10	41,20	67,00	433,90	103,10	50,190	9,174	6,917	782,70	4038,70
	KW	0,205	1,614	49,43	4,512	144,60	30,60	59,50	359,70	79,63	33,440	9,265	6,686	725,40	3742,60
	P	0,216	1,690	57,45	5,061	146,40	38,60	62,80	399,80	93,50	48,750	9,562	6,816	717,80	3865,80
	PW	0,213	1,808	57,73	5,475	145,90	37,10	63,70	419,80	97,25	37,000	9,096	6,416	735,80	3460,10
	BPW	0,020	0,160	3,85	0,250	15,60	5,11	7,73	36,35	9,25	4,810	1,750	2,060	104,80	321,40
	S	0,224	1,601	52,38	4,707	137,60	30,50	56,80	355,70	109,50	29,060	8,088	5,281	669,80	479,39
	SW	0,248	2,293	82,10	7,283	167,40	51,70	65,40	534,20	194,60	41,950	9,516	7,309	779,60	861,24
	BSW	0,046	0,450	14,29	0,930	55,45	7,38	31,20	111,10	210,60	9,000	3,770	2,780	383,80	1045,20

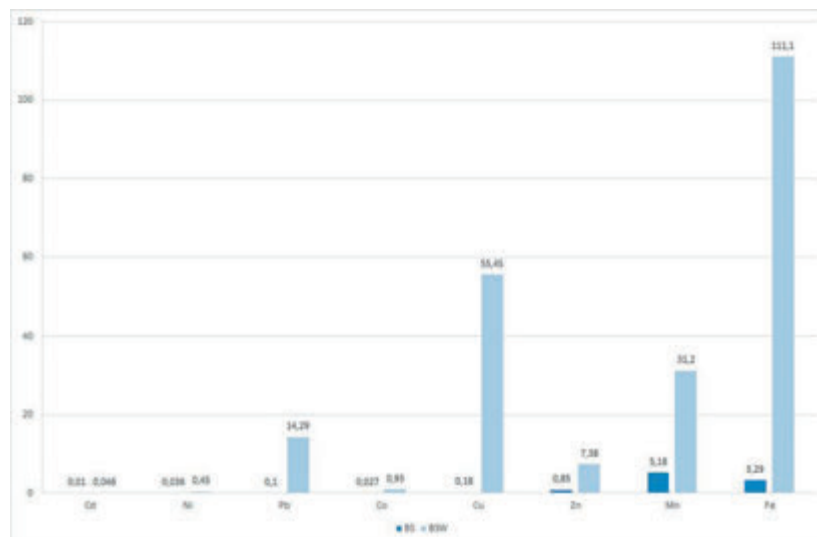
BS – karbonizat ze słomy; BP – karbonizat z pelletu sosnowo-świerkowego; K – zanieczyszczona gleba, zwilżona wodą destylowaną; KW – zanieczyszczona gleba, zalana wodą destylowaną; P – zanieczyszczona gleba z dodatkiem karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego, zwilżona wodą destylowaną; PW – zanieczyszczona gleba z dodatkiem karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego, zalana wodą destylowaną w ilości 490 ml; BPW – karbonizat z pelletu sosnowo-świerkowego, po zakończonym eksperymencie; S – zanieczyszczona gleba z dodatkiem karbonizatu ze słomy, zwilżona wodą destylowaną; SW – zanieczyszczona gleba z dodatkiem karbonizatu ze słomy, zalana wodą destylowaną w ilości 490 ml; BSW – karbonizat ze słomy po zakończonym eksperymencie



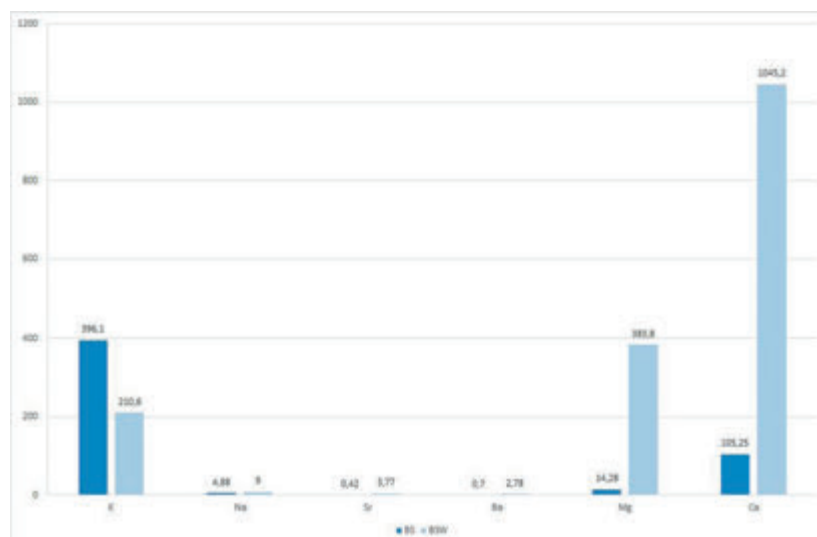
Rys. 3. Zestawienie wyników analiz metali ciężkich dla próbek karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego – przed (BP) i po eksperymencie (BPW)
Fig. 3. Comparison of heavy metals analysis results for char samples from pine and spruce pellet - before (BP) and after experiment (BPW)



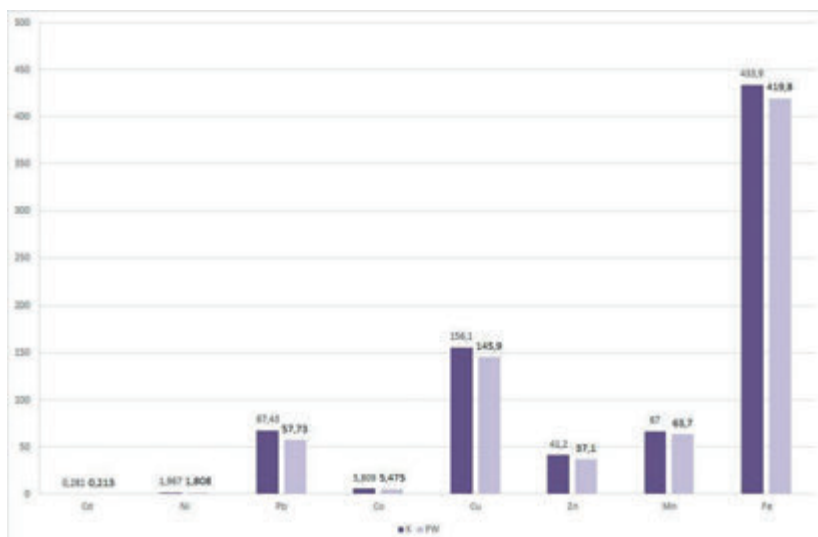
Rys. 4. Zestawienie wyników analiz metali lekkich dla próbek karbonizatu z pelletu sosnowo-świerkowego – przed (BP) i po eksperymencie (BPW)
 Fig. 4. Comparison of light metals analysis results for char samples from pine and spruce pellet - before (BP) and after experiment (BPW)



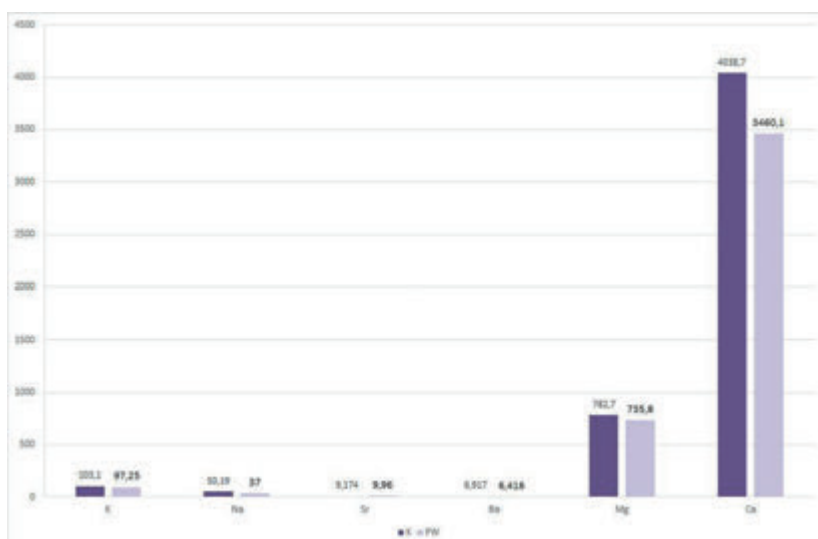
Rys. 5. Zestawienie wyników analiz metali ciężkich dla próbek karbonizatu ze słomy – przed (BS) i po eksperymencie (BSW)
 Fig. 5. Comparison of heavy metals analysis results for char samples from straw - before (BS) and after experiment (BSW)



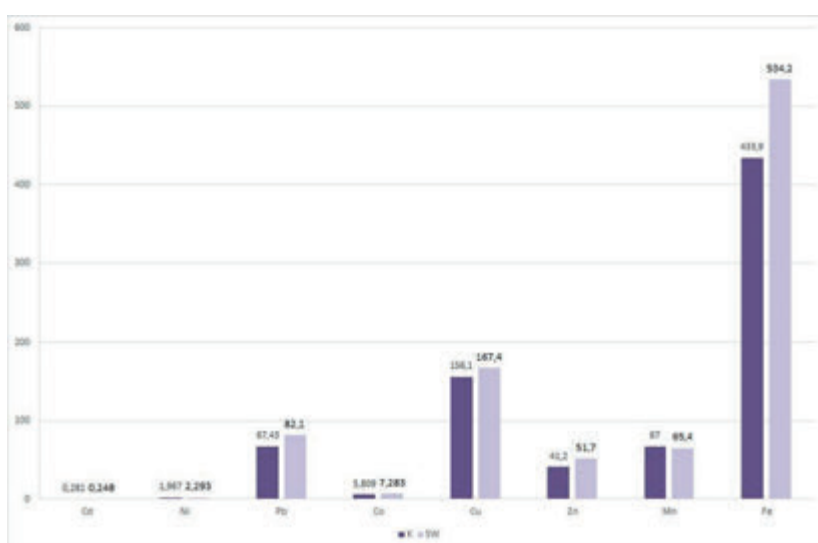
Rys. 6. Zestawienie wyników analiz metali lekkich dla próbek karbonizatu ze słomy – przed (BS) i po eksperymencie (BSW)
 Fig. 6. Comparison of light metals analysis results for char samples from straw - before (BS) and after experiment (BSW)



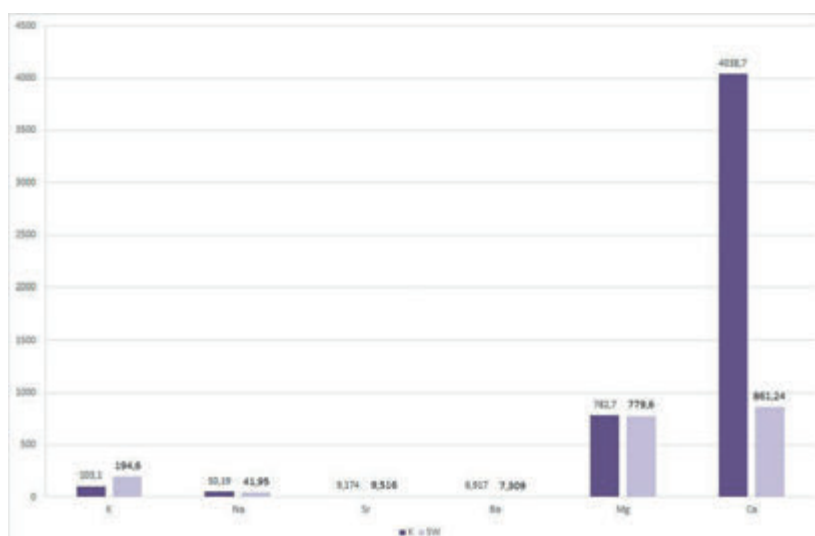
Rys. 7. Zestawienie wyników analiz metali ciężkich dla próbki kontrolnej (K) i po eksperymencie z karbonizatem z pelletu sosnowo-świerkowego (PW)
 Fig. 7. Comparison of heavy metals analysis results for control sample before (K) and after experiment with char from pine and spruce pellet (PW)



Rys. 8. Zestawienie wyników analiz metali lekkich dla próbki kontrolnej (K) i po eksperymencie z karbonizatem z pelletu sosnowo-świerkowego (PW)
 Fig. 8. Comparison of light metals analysis results for control sample before (K) and after experiment with char from pine and spruce pellet (PW)



Rys. 9. Zestawienie wyników analiz metali ciężkich dla próbki kontrolnej (K) i po eksperymencie z karbonizatem ze słomy (SW)
 Fig. 9. Comparison of heavy metals analysis results for control sample before (K) and after experiment with char from straw (SW)



Rys. 10. Zestawienie wyników analiz metali lekkich dla próbki kontrolnej (K) i po eksperymencie z karbonizatem ze słomy (SW)
 Fig. 10. Comparison of light metals analysis results for control sample before (K) and after experiment with char from straw (SW)

Wnioski

1. Otrzymane wyniki wskazują, że testowane karbonizaty, pomimo niewielkich powierzchni właściwych, wykazują właściwości w kierunku sorpcji metali nieżelaznych z gleb.

2. Najlepsze rezultaty sorpcyjne uzyskano dla karbonizatu wytworzonego z pelletu sosnowo-świerkowego, gdzie pełną

skuteczność sorpcyjną uzyskano w kierunku sorpcji metali ciężkich. Wśród metali lekkich jedynie sorpcja strontu wykazywała przeciwną tendencję w porównaniu do pozostałych metali.

3. Karbonizat wytworzony ze słomy charakteryzuje się selektywnymi uzdolnieniami sorpcyjnymi dla metali ciężkich (kadm i mangan) i lekkich (sodu, magnezu i wapnia).

Literatura

- [1] Karczevska A., Kabała C., *Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu nr 579, Wrocław 2010
- [2] Schmidt H.P., *55 Uses of Biochar*. Ithaca Journal 1: 286–289, 2012
- [3] Kufka D., Bucha M., *Piroliza wybranych surowców oraz możliwości aplikacyjne wytworzonego biowęgla*, *Górnictwo Odkrywkowe* 1/2016, 5-10, 2016
- [4] PN-75/C-04616.01. *Woda i ścieki. Badania specjalne osadów. Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych*. PKNMiJ, Warszawa
- [5] Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991
- [6] Carmody O., Frost R., Xi Y., Kokot S., *Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels*, *Surface Science*, 601(9), pp. 2066-2076