

Badania immobilizacji metali ciężkich w zaczynach cementowych zawierających popioły lotne

Konieczność utylizacji popiołów lotnych powstających w elektrowniach i elektrociepłowniach, a także dążenie do ograniczenia zawartości klinkieru portlandzkiego w wytwarzanych współcześnie cementach powszechnego użytku oraz możliwość modyfikacji właściwości cementów w wyniku wprowadzenia do nich popiołów lotnych sprzyjają wzrostowi wykorzystania popiołów zarówno jako składników cementów, jak też dodatków do betonów. Zmiany w sposobach spalania paliw stałych spowodowały, że na rynku surowców wtórnych obok coraz bardziej deficytowych konwencjonalnych popiołów lotnych krzemionkowych dostępne są również popioły lotne z instalacji spalania fluidalnego (Atmospheric Fluidized Bed Combustion – AFBC), które są wykorzystywane dotychczas w przemyśle cementowym w ograniczonym zakre-

sie [1-5]. Oba rodzaje popiołów lotnych różnią się między sobą pod wieloma względami, a popioły fluidalne nie spełniają formalnych wymogów normy PN-EN 197-1:2012 stawianych popiołom lotnym używanym jako składnika cementów powszechnego użytku. W świetle wprowadzonego w życie w lipcu 2013 roku Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 r., ustanawiającego zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylające wcześniejszą dyrektywę Rady Unii Europejskiej 89/106/EWG w sprawie wyrobów budowlanych, jednym z elementów oceny przydatności popiołów jako składnika cementów powszechnego użytku oraz betonów jawi się konieczność rozpatrywania w nich poziomu zawartości substancji niebezpiecznych oraz zdolności do ich uwalniania i immobilizacji. Sprawa dotyczy głównie zawartości w popiołach pierwiastków śladowych, a zwłaszcza metali ciężkich. W myśl rozpatrywanego rozporządzenia działania takie mają na celu zagwarantowanie wysokiego poziomu ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników wytwarzających wyroby budowlane oraz użytkowników wyrobów i obiektów budowlanych [6]. Takie formalne spojrzenie wskazuje na potrzebę poddawania ocenie uwalniania niebezpiecznych substancji, w tym także metali ciężkich, zarówno gotowych/istniejących obiektów budowlanych, jak i materiałów i wyrobów wykorzystywanych do ich budowy, szczególnie, że niektóre stosowane materiały, jak ma to miejsce w przypadku popiołów, są odpadami przemysłowymi.

W artykule dokonano porównań ługowalności metali ciężkich z surowców oraz zaczynów cementowych zawierających popioły pochodzące ze spalania węgla kamiennego w palenisku konwencjonalnym oraz w kotle fluidalnym. Przedmiot badań stanowiły popioły lotne pochodzące z jednej z elektrowni śląskich, w której pracują kotły konwencjonalne oraz kocioł fluidalny. W obydwu typach kotłów spalany jest węgiel kamienny pochodzący z tej samej kopalni. Popioły do badań pobrane zostały z obu rodzajów instalacji kotłowych tego samego dnia, przy stabilnej pracy kotłów. Analizy chemiczne obydwu rodzajów popiołów przeprowadzono zgodnie z procedurami zawartymi w normie PN-EN 196-2:2013-11. Oznaczenie wolnego CaO wykonano metodą ekstrakcyjną zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 451-1:2004. Wyniki analiz w przeliczeniu na materiał wysuszony podano w tabeli 1. W tabeli tej podano również skład chemiczny klinkieru portlandzkiego, który został wykorzystany w badaniach. Obok oznaczeń zawartości podstawowych składników w omawianych popiołach określono również zawartości pierwiastków śladowych.

Tabela 1. Skład chemiczny materiałów wyjściowych użytych w badaniach

Oznaczany składnik	Zawartość poszczególnych składników [% masowy]		
	Klinkier	Popiół lotny krzemionkowy	Popiół fluidalny
LOI	0,52	3,38	3,76
SiO ₂	21,25	50,40	46,73
Fe ₂ O ₃	2,43	10,58	7,15
Al ₂ O ₃	5,66	24,42	18,23
TiO ₂	0,40	1,29	0,75
CaO _c	66,90	1,86	13,27
MgO	1,10	2,01	2,23
SO ₃	0,16	0,82	5,11
Na ₂ O	0,21	2,15	0,84
K ₂ O	0,81	2,50	1,60
Cl ⁻	0,04	0,03	0,12
CaO _w	0,61	0,06	2,97

Tabela 2. Zawartość pierwiastków śladowych w materiałach wyjściowych użytych w badaniach

Oznaczany pierwiastek	Zawartość pierwiastków śladowych [ppm]			
	Klinkier	Popiół lotny krzemionkowy	Popiół fluidalny	Desulfogips
Cd	3,2	3,2	2,2	< 0,5
Cr	22	110	42	< 2
Pb	4	182	76	20
Zn	230	375	265	32
Co	8	40	41	< 0,5
Ni	17	78	56	1
Cu	16	88	86	5
Mn	248	780	745	42
V	12	235	240	2
Sr	740	158	110	40
Ba	160	705	410	36
As	22	180	84	1
Be	0,5	28	20	< 2
B	25	1030	960	1

Oznaczenia te wykonano metodą atomowej spektroskopii emisyjnej (ICP-AES). Pomiary przeprowadzono w roztworach uzyskanych po mineralizacji próbek metodą stapiania analizowanego materiału z nadtlakiem sodu. Wyniki oznaczeń podano w tabeli 2. W tabeli tej podano również zawartości pierwiastków śladowych w klinkierze portlandzkim i desulfogipsie (gips z odsiarczenia spalin) użytych w badaniach. Poza analizami chemicznymi wykonano również badania składu fazowego obydwu rodzajów popiołów oraz badania mikroskopowe, a także oznaczono ich aktywność pucolanową.

Popioły lotne powstające w paleniskach konwencjonalnych są typowymi popiołami lotnymi, w których dominuje faza szklista, tworząca niewielkie kuliste ziarna. Badania XRD wykazały, że w popiele lotnym obecne są również mullit, kwarc i hematyt oraz nieznaczne ilości peryklazu. Niska temperatura panująca w złożu fluidalnym (około 850°C) powoduje, że powstające w tych warunkach popioły różnią się zdecydowanie od popiołów lotnych tworzących się w paleniskach konwencjonalnych. Podczas spalania paliwa w złożu fluidalnym nie pojawia się faza ciekła. Popioły są bardzo słabo spieczone i składają się głównie z nieregularnych ziaren zdehydratyzowanych i zdehydroksylowanych minerałów skał płonnych, o niemal amorficznej mikrostrukturze i znacznej aktywności pucolanowej, anhydrytu oraz tlenku wapnia. Badania XRD wykazały, że obok wymienionych już składników, w analizowanym popiele fluidalnym obecny jest również hematyt (Fe_2O_3), peryklaz (MgO) oraz nieznaczne ilości węgla (grafitu) i kalcytu (CaCO_3). Prawdopodobnie występuje również magnetyt (Fe_3O_4) i larnit ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$). W popiele fluidalnym nie stwierdzono obecności mullitu ani form kulistych. Tlenek wapnia jest bardzo słabo spieczony i szybko wchodzi w reakcję z wodą.

Aktywność pucolanową obydwu rodzajów popiołów oznaczono metodą opisaną w ASTM C 379-65, która polega na określeniu ilości SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 , jakie zostaną wylugowane przez 1 M roztwór NaOH w określonych warunkach. Uzyskane wyniki podano w tabeli 3.

Wykonano również oznaczenia wskaźnika aktywności pucolanowej popiołów lotnych zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 450-1:2012, polegające na przygotowaniu homogenicznej mieszaniny składającej się z 25% m/m popiołu i 75% m/m CEM I 42,5R; a następnie zbadaniu wytrzymałości na ściskanie próbek zapraw uzyskanych ze wspomnianej mieszaniny zgodnie z PN-EN 196-1:2006. Popiół spełnia wymagania normy, gdy stosunek wytrzymałości zaprawy przygotowanej z mieszaniny popiołu i cementu do wytrzymałości zaprawy otrzymanej z „czystego” cementu jest nie niższy niż 75% po 28 dniach twardnienia i 85% po 90 dniach twardnienia. Wyniki badań przedstawiono podano w tabeli 4.

Oznaczanie ługowalności metali ciężkich z różnego typu materiałów było przedmiotem licznych badań, których autorzy podawali różne sposoby i warunki, w jakich należy prowadzić ten proces. Obszerny przegląd metod ługowania metali ciężkich z różnego typu odpadów znaleźć można między innymi w pracach Świnarskiego [7] oraz Raneksa i Hohberga [8]. W pracy wykonano dwa rodzaje

Składnik aktywny	Zawartość aktywnych składników [% masowy]	
	Popiół lotny krzemionkowy	Popiół fluidalny
SiO_2	15,08	16,15
Al_2O_3	8,81	9,21
Fe_2O_3	-	0,02
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ aktywność pucolanowa	23,89	25,38

Tabela 3. Aktywność pucolanowa popiołów użytych w badaniach (ASTM C 379-65)

Badany materiał	Wytrzymałość na ściskanie, MPa, po dniach		Wskaźnik aktywności pucolanowej, %, po dniach	
	28	90	28	90
CEM I 42,5 R	47,0	49,8	-	-
75% CEM I 42,5 R + 25% Popiół lotny krzemionkowy	45,8	51,2	97,4	102,8
75% CEM I 42,5 R + 25% Popiół fluidalny	45,1	50,8	95,9	102,0

Tabela 4. Wskaźniki aktywności pucolanowej popiołów użytych w badaniach (PN-EN 450-1+A1:2009)

testów ługowania metali ciężkich. Pierwszy z nich, umownie nazwany testem standardowym, przeprowadzono w sposób następujący: Do suchej butli plastikowej wsypano 100 g materiału, który zalano 1000 dm³ wody redestylowanej (stosunek s/w = 1/10). Po szczelnym zamknięciu butlę wytrząsano przez 4 godziny na wytrząsarce laboratoryjnej. Po upływie tego czasu wytrząsanie przerywano na 12 godzin, aby je wznowić ponownie na okres 2 godzin. Następnie butlę odstawiano na 6 godzin. Zawiesinę sączono przez twardy sączek analityczny. Klarowny przesącz poddawano analizie.

Drugi sposób określenia ługowalności metali ciężkich był zmodyfikowanym testem DEV-S4 często stosowanym przy oznaczaniu ługowalności metali ciężkich z zaczynów cementowych. Test polega na wprowadzeniu do butli plastikowej o pojemności 2000 dm³ 100 g badanego materiału i 1000 dm³ wody redestylowanej (stosunek s/w = 1/10) i intensywnym wytrząsaniu w sposób ciągły zawiesiny w temperaturze pokojowej przez okres 24 godzin na wytrząsarce laboratoryjnej. Kolejnymi czynnościami było odsączenie osadu i zakwaszenie klarownego przesączu przeznaczony do wykonania oznaczeń.

Testom ługowania poddano wszystkie składniki użyte w badaniach zestawione w tabeli 2. We wszystkich roztworach poekstrakcyjnych (elutach) oznaczano metodą ICP-AES stężenia jonów kadmu, chromu, cynku i ołowiu. Uzyskane wyniki podano w tabeli 5.

Kolejna seria badań polegała na przygotowaniu z trzech cementów (CEM I, cement zawierający 30% popiołów konwencjonalnych i cement zawierający 30% popiołów fluidalnych) zaczynów o stosunku w/s = 0,5, do wykonania których zamiast wody, użyto roztworów soli: $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, które do zaczynu cementowego wprowadziły jony kadmu, chromu, ołowiu i cynku w ilości 1g jonów określonego metalu na 100 g spoiwa. Z tak przygotowanych zaczynów uformowano standardowe beleczki, które przetrzymywano w wodzie przez okres 28 dni, zakładając, że zgodnie z wynikami wcześniejszych badań, stopień immobilizacji ozna-

czanych metali w matrycy cementowej po upływie tego okresu czasu nie ulega istotnym zmianom [9]. Po 28 dniach próbki wysuszono i rozdrobiono, przeznaczając do badań frakcję ziarnową 0,5÷2,0 mm. Badania ługowalności Cd, Cr, Pb i Zn przeprowadzono metodami opisanymi wyżej. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 6 i 7.

Badania wykazały, że wprowadzenie popiołów lotnych konwencjonalnych (krzemionkowych), jak i fluidalnych do układu cement-woda zwiększa zdolności immobilizacyjne takiego układu. Stopień wylugowania metali ciężkich z badanych zaczynów jest bardzo niski, gdyż obecność w roztworach pozostających w kontakcie z zaczynami znaczących

zawartości jonów OH⁻, (wysokie pH), przy bardzo niskich iloczynach rozpuszczalności wodorotlenków metali ciężkich, zdecydowanie hamuje przejście kationów wspomnianych metali do roztworu. Kolejnym czynnikiem, który wywiera znaczący wpływ na immobilizację metali ciężkich są powstające w wyniku reakcji wodorotlenku wapnia z aktywną krzemionką i tlenkiem glinu żelowe formy uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H) oraz uwodnionych glinokrzemianów wapnia (C-S-A-H) o bardzo dużej powierzchni właściwej. Kationy metali ciężkich ulegają chemisorpcji w omawianych fazach, co ogranicza w zdecydowany sposób ich migrację do roztworu. Stopień immobilizacji kationów kadmu, cynku i ołowiu we wszystkich analizowanych próbkach przekracza 99,9 %. Wyjątek stanowi chrom, a ściślej Cr(VI), którego stopień immobilizacji w badanych układach przekracza 98,0%. Należy zaznaczyć, że Cr(VI) występuje w formie anionu [CrO₄]²⁻, który w warunkach wysokiego pH tworzy chromiany o stosunkowo dużej rozpuszczalności i immobilizacja Cr(VI) w zaczynie cementowym polega przede wszystkim na sorpcji jonów [CrO₄]²⁻ we wcześniej wspomnianych C-S-H i C-S-A-H.

**dr hab. inż. Marek Gawlicki, prof. AGH
dr inż. Radosław Mróz
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie**

Tabela 5. Zawartości wybranych pierwiastków śladowych w roztworach poekstrakcyjnych (eluatach)

Oznaczany pierwiastek	Badana próbka	Zawartości pierwiastków śladowych [ppm]			
		Klinkier	Popiół lotny krzemionkowy	Popiół fluidalny	Desulfopigips
Cd	Mat. wyjściowy	3,2	3,2	2,2	<0,5
	Ekstrakt MS*	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
	Ekstrakt DE**	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cr	Mat. wyjściowy	22	110	42	<2
	Ekstrakt MS*	<0,01	0,05	<0,01	<0,01
	Ekstrakt DE**	<0,01	0,05	<0,01	<0,01
Pb	Mat. wyjściowy	4	182	76	20
	Ekstrakt MS*	<0,05	0,06	<0,05	<0,05
	Ekstrakt DE**	<0,05	0,06	<0,05	<0,05
Zn	Mat. wyjściowy	230	375	265	32
	Ekstrakt MS*	0,09	0,15	0,14	0,02
	Ekstrakt DE**	0,09	0,17	0,16	0,03

*MS – ługowanie przeprowadzone zostało metodą standardową.

**DE – ługowanie przeprowadzone zostało metodą DEV-S4

Tabela 6. Zawartości metali ciężkich w roztworach poekstrakcyjnych uzyskanych podczas ługowania stwardniałych zaczynów cementowych, dotowanych solami określonych metali

Oznaczany pierwiastek	Badana próbka	Zawartości pierwiastków śladowych w zaczynach cementowych i roztworach poekstrakcyjnych, ppm		
		Rodzaj wprowadzonego popiołu		CEM I
		Popiół lotny krzemionkowy (30% mas.)	Popiół fluidalny (30% mas.)	
Cd	Mat. wyjściowy	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴
	Ekstrakt MS*	0,17	0,16	0,19
	Ekstrakt DE**	0,16	0,16	0,18
Cr	Mat. wyjściowy	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴
	Ekstrakt MS*	170	174	196
	Ekstrakt DE**	172	178	200
Pb	Mat. wyjściowy	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴
	Ekstrakt MS*	4,6	5,0	6,2
	Ekstrakt DE**	4,6	5,1	6,5
Zn	Mat. wyjściowy	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴
	Ekstrakt MS*	4,9	6,4	7,1
	Ekstrakt DE**	5,0	6,3	7,2

*MS – ługowanie przeprowadzone zostało metodą standardową.

**DE – ługowanie przeprowadzone zostało metodą DEV-S4

Tabela 7. Stopień immobilizacji metali ciężkich w stwardniałych zaczynach cementowych, dotowanych solami określonych metali

Oznaczany pierwiastek	Średni stopień immobilizacji metali ciężkich w stwardniałych zaczynach cementowych, %		
	Rodzaj wprowadzonego popiołu		CEM I
	Popiół lotny krzemionkowy (30% mas.)	Popiół fluidalny (30% mas.)	
Cd	>99,99	>99,99	>99,99
Cr	98,23	98,24	98,04
Pb	99,95	99,95	99,94
Zn	99,95	99,94	99,93

Literatura

- Jarema-Suchorowska S., Kuczak B., Właściwości popiołów z kotłów fluidalnych pracujących w energetyce zawodowej, Konferencja „Popioły z energetyki”, Zakopane 21-24 października 2009, s. 93-106
- Brendsteter J., Havlica J., Odler I., Properties and use of solid residue from fluidized bed coal combustion in Chandra S. - Waste Materials Used in Concrete Manufacturing, Noyes Publication, Westwood, New Jersey 1997, s. 1-52
- Gawlicki M., Roszczyniński W., Applicability of combustion by-products from fluidized bed as Portland cement components, Ceramics. vol. 80, 2003, s. 681-686
- Brylicki W., Małolepszy J., The Hydraulic and Pozzolanic Properties of Waste Products from Fluidized Black Coal Combustion in Circulation Atmospheric Boiler Furnance, 14th Intenational Baustofftagung IBAUSIL, Weimar 2000, s. 2043-2051
- Brylicki W., Małolepszy J., Properties of cements admixtures with AFBC fly ash, Ceramics, vol. 66/1, 2001, s. 370-377
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej nr 305/2011 z dnia 9 marca 2011 r.
- Świniarski J., Ocena emisji zanieczyszczeń ze skażonych odpadów stałych oraz gruntów za pomocą testów eluacyjnych, Materiały konferencji: „Popioły a środowisko. Przegląd dotychczasowych prac naukowo-badawczych, wyniki gospodarczego wykorzystania popiołów”, Prądocin k. Bydgoszczy, 8-10 grudnia 1996
- Rankers R.H., Hohberg I., „Studies in Environmental Science”, WASCON 91, Elsevier, Amsterdam 1991, s. 275-282
- Bobrowski A., Gawlicki M., Małolepszy J., Analytical Evaluation of Immobilization of Heavy Metals in Cement Matrices, Environmental Science & Technology. vol. 31, No 3, 1997, s. 745-749