

dr inż. Elżbieta Haustein¹⁾

Wpływ popiołu lotnego na stopień wymywania wybranych metali ciężkich z betonu

The impact of fly ash on leaching of selected heavy metals from concrete

DOI: 10.15199/33.2016.06.

Streszczenie. W artykule zaprezentowano wyniki badań modelowych (2 lata) wymywania metali ciężkich z betonu w przypadku zastosowania popiołu lotnego w ilości 15 – 40% masy cementu. W badaniach ograniczono się do określenia poziomu uwalniania metali ciężkich w postaci: Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} oraz Pb^{2+} . Uzyskane wyniki potwierdzają wysoki poziom immobilizacji metali ciężkich w mikrostrukturze betonu. Metale ciężkie ulegają adsorpcji na powierzchni fazy typu C-S-H (uwodnionych krzemianów wapnia) w strukturze betonu z udziałem popiołu lotnego.

Słowa kluczowe: beton, popiół lotny, metale ciężkie, immobilizacja.

Abstract. The paper presents results of the model test (period of 2 years) leaching of the heavy metals from the concrete with mineral additives – fly ash (FA) in an amount up to 15% to 40% by weight of cement. The study is limited to the level of releases of heavy metals in the form of: Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} . These results confirm the high degree of immobilization of heavy metals in the microstructure of the concrete. Heavy metals adsorption on the surface of phase so-called C-S-H (calcium silicate hydrates) in structure of concrete with fly ash.

Keywords: concrete, fly ash, heavy metals, immobilization.

W Polsce obserwuje się wzrost masy odpadów paleniskowych, będących konsekwencją dopuszczenia spalania węgla z paliwami alternatywnymi. Spośród odpadów energetycznych liczną grupę stanowią popioły lotne. Biorąc pod uwagę ich dominującą rolę w produkcji cementu i betonu, ważnym problemem staje się określenie wpływu obiektów budowlanych z ich udziałem na środowisko naturalne [5]. W tym kontekście istotną jest ocena uwalniania metali ciężkich do środowiska wodnego bądź glebowego. Pierwiastki śladowe o różnym stężeniu mogą występować we wszystkich składnikach, w tym odpadach przemysłowych wykorzystywanych w budownictwie (tabela 1).

Zjawisko immobilizacji metali ciężkich w betonie polega na chemicznym związaniu z produktami hydratacji cementu, w tym adsorpcji fizycznej na powierzchni ziaren uwodnionych spoiw. Metale ciężkie mogą się wytrącać w formie wodorotlenków, węglanów, siarczanów czy krzemianów [3]. Głównym czynnikiem, który decyduje o ich mobilności, jest wartość pH, tzw. środowisko immobilizacji.

Do oceny poziomu uwalniania metali ciężkich z obiektów konstrukcyjnych czy materiałów odpadowych stosuje się testy

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w składnikach betonu [1]

Table 1. Heavy metals contents in the components of concrete [1]

Rodzaj materiału	Zawartość metali ciężkich [mg/kg s. m.]							
	Cr	Cd	Pb	Co	Ni	Mn	Cr	Cd
CEM I 32,5 R	29	4,5	42	6	7	244	17	198
Cement portlandzki popiołowy (28% popiołu)	56	7	57	15	23	317	30	220
Cement hutniczy (ok. 60% żużla)	17	3,1	22	6,7	3,2	710	62	180
Żużel wielkopiecowy	12	3	<5	6	<2,5	1978	12	3
Popiół lotny krzemionkowy	97	11	34	32	41	482	97	11
Pył krzemionkowy	15	3	64	90	160	528	15	3

kolumnowe (perkolacyjne) oraz metody z grupy TANK [2, 4, 12]. Europejski system norm (w Polsce od 2003 r.) dopuszcza badania wyciągów wodnych z odpadów o różnym stopniu uziarnienia, przy zmiennym stosunku objętości medium ługującego do masy próbki [7]. Artykuł przedstawia wyniki własnych badań modelowych, których celem była ocena poziomu wymywania metali ciężkich z betonu z udziałem popiołu lotnego krzemionkowego. Czas ich realizacji wynosił 2 lata.

Materiał i zakres badań

W badaniach wykorzystano beton z popiołem lotnym w ilości 0, 15, 25 i 40% masy cementu w spoiwie, który poddano rozdrobnieniu po 28 dniach dojrzewania. Popiół lotny krzemionkowy pochodził z elektrowni „Opole” i spełniał wymagania PN-EN 450-1:2009 [8]. Uzyskana klasa betonu, w zależności od ilości popiołu lotnego

go w spoiwie mieściła się w przedziale od C 30/37 (dla 0%) do C 20/25 (dla 40%). W badaniach wykorzystano zestaw doświadczalny (czterostanowiskowy), złożony z kolumn filtracyjnych, przedstawiony na fotografii. Ich dane techniczne podano w tabeli 2. Każda z kolumn (PVC) zawierała pokrywę oraz spustową rurkę polietylenową



Widok ogólny kolumn filtracyjnych (PVC) wypełnionych betonem z popiołem lotnym: nr 0 – 0%, nr 1 – 15%, nr 2 – 25% oraz nr 3 – 40%

A general view of filtration columns (PVC) filled of concrete with fly ash: no. 0 – 0%, no. 1 – 15%, no. 2 – 25%, and no. 3 – 40%

¹⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska; e-mail: haustein@pg.gda.pl

Tabela 2. Dane techniczne kolumn filtracyjnych

Table 2. Technical data of filtration columns

Parametr	Kolumna filtracyjna (PVC)
Wysokość (h) [cm]	44,0
Średnica wewnętrzna (d) [cm]	5,5
Powierzchnia (F) [cm ²]	23,7
Objętość (V) [cm ³]	1042,8
Prędkość filtracji [cm ³ /godz.]	1,98

wraz z zaworem. Górna część zabezpieczająca wewnątrz kolumn przed odparowaniem wody, a część dolna pozwalała na grawitacyjny spływ odcieków.

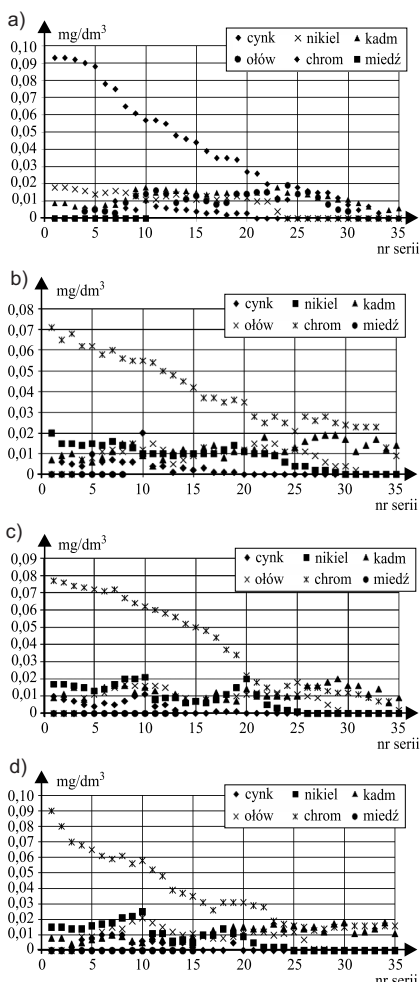
Przed zasadniczą częścią badań, kolumny wypełnione rozdrobnionym betonem (frakcje < 10 mm) poddano saturacji. Umożliwiło to naturalne wyparcie powietrza z przestrzeni porowych, a tym samym zapewniło maksymalne nasycenie materiału badawczego wodą. Kolumny filtracyjne wraz z wypełnieniem pozostawiono na 3 dni. Ustaloną dawkę wody redestylowanej (47,6 cm³/dobę) bez korekcji pH dozowano za pomocą pomp perystaltycznych. Odcieki w ilości ok. 1,0 dm³ pobierano cyklicznie, średnio co 21 dni. Łącznie wykonano 35 serii pomiarowych.

Ogólne stężenie wybranych pierwiastków śladowych (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr i Cd) w odciekach zbadano wg normy PN-ISO 8288:2002 [9]. Odcieki, po przesączeniu przez sączki membranowe (typ MCE) o wielkości porów 45 μm, poddano mineralizacji w wodzie królewskiej zgodnie z PN-EN ISO 15587-1:2005 [10]. Analizę stężeń wybranych metali ciężkich wykonano za pomocą spektrofotometru adsorpcji atomowej.

Mikrostrukturę utworzonego betonu określono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM), wyposażonego w system analizy składu chemicznego (EDS).

Wyniki badań i wnioski

Stężenia wybranych pierwiastków śladowych (Zn, Ni, Cd, Pb, Cr i Cu) w odciekach, w zależności od ilości popiołu lotnego (0, 15, 25 i 40%) w betonie oraz wody, przedstawiono na rysunku 1. Całkowitą zawartość metali ciężkich w odciekach (tabela 3) po dwóch latach badań porównano z wartościami dopuszczalnymi [11] dla ścieków wprowadzanych do wód oraz gleby (w przypadku warstwy 0 – 30 cm). Średni procentowy poziom wycięcia oraz stopień immobilizacji metali ciężkich przedstawiono w tabeli 4.



Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w odciekach: a) kolumna nr 0; b) kolumna nr 1; c) kolumna nr 2; d) kolumna nr 3

Fig. 1. Heavy metals contents in the leachates: a) column no. 0; b) column no. 1; c) column no. 2; d) column no. 3

Przykładowy obraz mikrostruktury (SEM) betonu oraz skład chemiczny (EDS) w wyznaczonych mikroobszarach (punkty nr 1-2) po 28 dniach jego dojrzewania pokazano na rysunkach 2 i 3.

Na podstawie uzyskanych wyników badań (tabela 3) stwierdzono, że beton z popiołem lotnym w ilości 15 – 40% masy cemen-

Tabela 4. Średni poziom wycięcia oraz immobilizacji metali ciężkich w betonie z udziałem popiołu lotnego [%]

Table 4. Leaching and immobilization level of heavy metals in concrete with fly ash [%]

Udział popiołu lotnego w betonie [%]	Poziom wycięcia oraz stopień immobilizacji [%] metali ciężkich					
	Zn	Cr	Cd	Cu	Ni	Pb
15	(0,1) 99,9	(0,1) 99,9	(0,1) 99,9	(0,1) 99,9	(0,1) 99,9	(1,0) 99,0
25	(3,3) 96,7	(2,2) 97,8	(3,5) 96,5	(5,5) 94,5	(3,0) 97,0	(2,1) 97,9
40	(6,7) 93,3	(6,5) 93,5	(7,1) 92,9	(10,0) 90,0	(5,2) 94,8	(4,2) 95,8

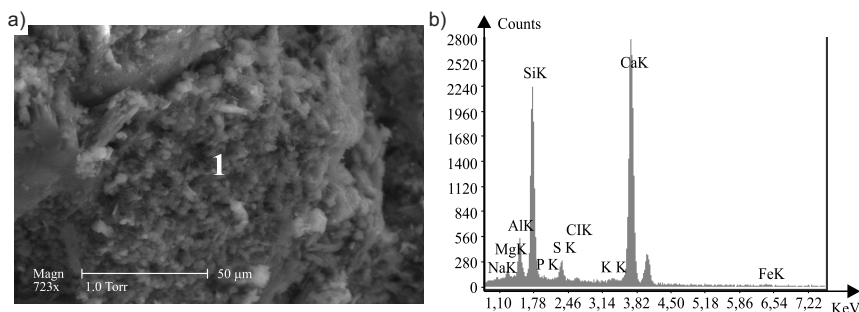
tu w spoiwie uwalnia mniejszą ilość analizowanych metali ciężkich w porównaniu z betonem z udziałem samego cementu portlandzkiego (CEM I 32,5 R). W zależności od ilości wody, poziom wycięcia metali ciężkich z rozdrobnionego betonu zmniejsza się lub pozostaje na niezmiennym poziomie (rysunek 1). Zawartość metali ciężkich w odciekach po 2 latach jest na granicy wykrywalności. Uzyskane stężenia nie przekraczają granic dopuszczalnych przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi i są poniżej wartości dopuszczalnych przewidzianych w przypadku gruntu [11].

Poziom immobilizacji metali ciężkich w betonie jest uzależniony od stopnia wykrystalizowania się fazy amorficznej typu C-S-H (uwodnionych krzemianów wapnia) – utworzonej w procesie hydratacji spoiwa (punkt nr 1, rysunek 2). Powstała faza umożliwia przyłączenie, a następnie wbudowanie w sieć krystaliczną m.in. pierwiastków śladowych. Ze względu na dużą powierzchnię właściwą faza C-S-H ma znaczny potencjał sorpcyjny. Metale ciężkie ulegają nie tylko adsorpcji na powierzchni fazy, ale także tworzą roztwory stałe w jej obszarze. Odczyn (pH) badanych odcieków w całym cyklu badawczym kształtuje się na poziomie: od 12,62 do 12,11 (dla 0%); 12,6 – 12,12 (dla 15%); 12,59 – 11,9 (dla 25%) oraz od 12,58 do 11,87 dla 40% udziału popiołu w beto-

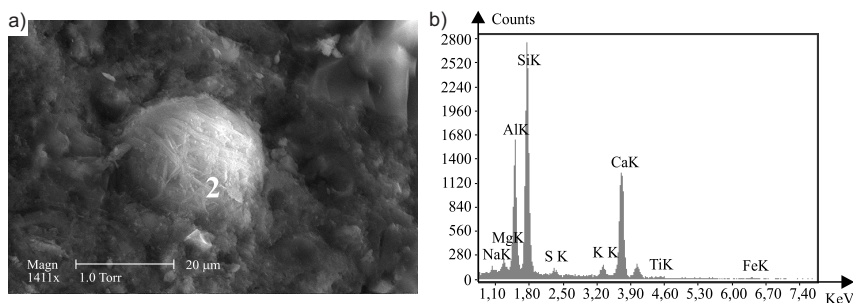
Tabela 3. Ogólna zawartość wybranych metali ciężkich w odciekach po 2 latach

Table 3. The general content of selected heavy metals leached after two years

Rodzaj metalu ciężkiego	Kolumna filtracyjna [(mg/dm ³)/(mg/kg s.m.)]				Dopuszczalne graniczne wartości wg [11]	
	nr 0	nr 1	nr 2	nr 3	[mg/dm ³]	[mg/kg s.m.]
Cynk (Zn)	0,33/0,754	0,028/0,497	0,029/0,652	0,030/0,692	2,0	60 ÷ 180
Chrom (Cr)	0,051/1,143	0,043/0,758	0,045/1,008	0,046/1,062	0,5	20 ÷ 80
Kadm (Cd)	0,016/0,348	0,013/0,229	0,014/0,314	0,014/0,323	brak wymagań	30 ÷ 100
Miedź (Cu)	0,025/0,497	0,018/0,317	0,020/0,448	0,020/0,476	0,5	0,5 ÷ 3,0
Nikiel (Ni)	0,013/0,249	0,0094/0,166	0,0097/0,217	0,010/0,231	0,5	20 ÷ 75
Ołów (Pb)	0,11/0,239	0,0092/0,162	0,0094/0,211	0,0095/0,219	0,5	10 ÷ 50



Rys. 2. SEM. Wygląd ogólny mikrostruktury (a) oraz skład chemiczny (punkt nr 1) betonu z udziałem cementu portlandzkiego (CEM I 32,5 R) po 28 dniach dojrzewania (b)
 Fig. 2. SEM. The general view of the microstructure (a) and chemical composition (point no. 1) of concrete with Portland cement (CEM I 32.5 R) after 28 days (b)



Rys. 3. SEM. Wygląd ogólny mikrostruktury (a) oraz skład chemiczny (punkt nr 2) betonu z udziałem 15% popiołu lotnego po 28 dniach dojrzewania (b)
 Rys. 3. SEM. The general view of the microstructure (a) and chemical composition (point no. 2) of concrete with fly ash (15%) after 28 days (b)

nie. Uzyskany wysoki poziom alkaliczności sprzyja przejściu metali ciężkich w nierozpuszczalne związki.

Zwiększenie zawartości popiołu lotnego w betonie powoduje widoczny wzrost wmywania badanych metali ciężkich. W przypadku 40% popiołu w stosunku do masy cementu w spoiwie, po dwóch latach badań największy poziom wmywania w odciekach jest widoczny dla miedzi i kadmu (10% oraz 7%) – tabela 4. Pozostałe wartości są na zbliżonym poziomie i wynoszą odpowiednio: 6,7% (cynk), 6,5% (chrom), 5,2% (nikiel), oraz 4,2% (ołów). W przypadku betonu z udziałem 15% popiołu w spoiwie, poziom wmywania wynosi od 0,1% (Zn, Cr, Cd, Cu i Ni) do 1,0% (Pb). Wymienione metale w przeważającej ilości zostały unieruchomione w matrycy cementowej.

Badania składu chemicznego (EDS) sugerują powstanie oprócz fazy C-S-H dodatkowej fazy typu C-Al-H (uwodnionych glinianów wapnia) w mikrostrukturze betonu. Widoczne jest pokrycie ziaren popiołu drobnokrystaliczną warstwą żelową (punkt nr 2, rysunek 3). Udział obu faz ma wpływ na wzrost aktywności w budowywania metali ciężkich w sieć krystaliczną oraz utrudnia ich migrację do środowiska, przez zarastanie porów kapilarnych produktami hy-

dratacji spoiwa [6]. Proces kształtowania się obu wymienionych faz zależy od ilości popiołu lotnego krzemionkowego w betonie. Największy poziom immobilizacji analizowanych pierwiastków śladowych uzyskano w przypadku betonu z udziałem 15% popiołu lotnego w spoiwie. Cynk, chrom, kadm, miedź i nikiel ulegają całkowitej immobilizacji i ich stopień przekracza na ogół 99%. Dalszy wzrost popiołu ogranicza stopień immobilizacji metali ciężkich. Przy 40% udziale popiołu w betonie uzyskany poziom wynosi od 90,0% (Cu) do 95,8% (Pb). Przyczynę tego zjawiska należy upatrywać w powolnej reakcji pucolanowej popiołu lotnego z cementem w strukturze betonu. Wzrost jego udziału wydłuża okres krystalizacji fazy C-S-H, obniżając efektywność w budowywania w jego sieć pierwiastków śladowych.

Podsumowanie

Oceniając beton z udziałem popiołu lotnego stwierdzono, że wmywanie wybranych metali ciężkich (Zn, Cu, Ni, Pb, Cr i Cd) nie stanowi potencjalnego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Widoczny jest wysoki poziom ich immobilizacji w przypadku betonu z udziałem 15 – 40% popiołu lotnego masy cementu w spoiwie.

Niezależnie od uzyskanych wyników badań, konieczne wydaje się opracowanie odrębnych kryteriów, które umożliwią prawidłowy monitoring jakości odcieków uzyskanych z obiektów budowlanych czy materiałów odpadowych zawierających niebezpieczne związki chemiczne, w tym metale ciężkie.

Fot. 1 oraz rysunki 2 i 3 – Autorka

Literatura

[1] *Beton przyjazny środowisku*. 2008. Kraków. Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego (SPBT) w Polsce.

[2] Butera Stefania, Jiri Hyks, Thomas H. Christensen, Thomas Fruergaard. Astrup. 2015. „Construction and demolition waste: Comparison of standard up-flow column and down-flow lysimeter leaching tests”. *Waste Management* 43: 386 – 397.

[3] Król Anna. 2012. „Uwalnianie metali ciężkich z kompozytów mineralnych z uwzględnieniem oddziaływania środowiska”. *Studia i Monografie* 314. Politechnika Opolska.

[4] Król Anna. 2012. „Metody badań i oceny uwalniania metali ciężkich z konstrukcyjnych materiałów budowlanych”. *Materiały Budowlane* (10): 48 – 50.

[5] Król Anna. 2011. „Problems of assessment of heavy metals leaching from construction materials to the environment”. *Architecture Civil Engineering Environment* 3: 71 – 76.

[6] Kuchar Sylwia. 2014. „Popiół lotny w cemencie – rola fazy amorficznej”. *Budownictwo, Technologie, Architektura* (4): 64 – 67.

[7] PN-EN 12457-4:2006. Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wmywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

[8] PN-EN 450-1:2009. Popiół lotny do betonu. Definicje, wymagania i kontrola jakości.

[9] PN-ISO 8288: 2002. Jakość wody. Oznaczenie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.

[10] PN-EN ISO 15587-1:2005. Jakość wody. Mineralizacja w celu oznaczania wybranych pierwiastków w wodzie. Część 1: Mineralizacja wodą królewska.

[11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. RP nr 137, poz. 984).

[12] Tiwari Manoj Kumar, Samir Bajpai, Umesh Kumar Dewangan, Tamrakar Raunak Kumar. 2015. „Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review”. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* (8): 523 – 537.

Przyjęto do druku: 12.04.2016 r.