



ALEKSANDRA ANNA
LICZBIŃSKA



BARTŁOMIEJ MICHAŁ CIEŚLIK

Niektóre odpady zawierające związki toksyczne mogą zostać immobilizowane w nierozpuszczalnej matrycy materiału poprzez zmieszanie odpadów z materiałami stanowiącymi podstawowe surowce w produkcji.

Oznaczanie zanieczyszczeń pierwiastkowych w wyrobach ceramicznych wytwarzanych z dodatkiem różnych odpadów poprodukcyjnych

Produkcja z odpadów

Największy wpływ na klimat, obok przemysłu naftowego i transportu, ma przemysł budowlany. Cegielnie i cementownie zużywają ogromne ilości energii, jednocześnie uwalniając miliony ton CO_2 do atmosfery. Powstałe odpady i emisje realizowane w ramach funkcjonowania branży budowlanej stanowią poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia.

Z tego powodu większą uwagę poświęca się ponownie wykorzystaniu odpadów, takich jak żużel, wapień lub popiół lotny, jako wypełniaczy. Innym sposobem zagospodarowania jest przetwarzanie ich na surowce potrzebne do produkcji materiałów budowlanych.

Produkcja materiałów budowlanych opiera się głównie na wiązaniach wapniowo-krzemienno-hydratowych ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$) oraz wapniowo-glinowo-krzemienno-hydratowych ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$). Obie te fazy powodują stwardnienie materiału ceramicznego w wyniku reakcji pucolanowej. Dodatek popiołu lotnego stosowany jako wypełniacz zwiększa odporność materiału na ściskanie i jest dodatkowym źródłem SiO_2 . Badania przeprowadzone w Zakładzie Cegielni Plecewice wskazują, że w zależności od rodzaju popiołów mogą zawierać duże ilości tlenu glinu (powyżej 20%) i tlenu wapnia (powyżej 9%) (uśrednione dane na podstawie deklaracji producenta: Cegielnia Plecewice).

Innym składnikiem stosowanym jako dodatek w produkcji ceramicznych materiałów budowlanych jest celuloza. Obecnie roczna europejska produkcja masy celulozowej wynosi około 38 milionów ton, a popyt na ten produkt stale rośnie. Biorąc pod uwagę bran-

zę budowlaną, która oferuje możliwość szerokiego, potencjalnego wykorzystania materiałów odpadowych, odpady powstające w produkcji papieru mogą być substytutem nieorganicznych wypełniaczy i spoiw ceramicznych materiałów budowlanych. Dodatek odpadów lignocelulozowych pozwala uzyskać lżejszą cegłę i zmniejszyć zużycie cementu portlandzkiego podczas produkcji. Dodanie odpowiedniej ilości włókien zmniejsza przewodność cieplną cegły i jej gęstość (ze względu na tworzenie porów w całej objętości materiału), niestety powodując wzrost absorpcji wody, przez co zmniejsza się odporność na ściskanie.

Wełna mineralna jest jednym z najbardziej problematycznych odpadów ze względu na ograniczone możliwości utylizacji lub recyklingu. Jako materiał stosowany do izolacji całych budynków i pomieszczeń znajduje szerokie zastosowanie w budownictwie, a przez ogromną skalę produkcji nie ma potrzeby jej recyklingu ze względów ekonomicznych. Przez swoją ognioodporność, wodoodporność pojedynczych włókien, zdolność do pochłaniania dźwięków i zapachów, a także odporność na chemikalia, wełna mineralna może być doskonałym surowcem do produkcji cegieł i innych ceramicznych materiałów budowlanych. Podobnie jak popiół lotny, zawiera dużą ilość SiO_2 (powyżej 50%), Al_2O_3 (powyżej 15%) i CaO (15%–25%) (dane na podstawie deklaracji producenta: Cegielnia Plecewice).

Ze względu na zastosowanie do produkcji materiałów ceramicznych wyżej wymienionych odpadów konieczne jest przeprowadzenie analiz chemicznych składu matrycy materiału w celu potwierdzenia zachodzących

Tabela 1. Główne właściwości analizy MP-AES

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Krzywa kalibracyjna	Współczynnik korelacji	LOD [mg/kg]	LOQ [mg/kg]
As	234,98	N.A.	N.A.	3,50	11,5
Cd	228,80	$y = 17615,75 \cdot x - 18,10$	0,999	0,54	1,80
Co	345,35	$y = 10083,89 \cdot x + 335,49$	0,998	3,38	11,2
Cr	425,43	$y = 18822,05 \cdot x + 150,73$	0,999	3,78	12,4
Cu	578,21	$y = 282,03 \cdot x + 0,98$	0,996	0,79	2,63
Fe	371,99	$y = 5936,80 \cdot x - 563,66$	0,999	3,06	10,1
Mn	403,08	$y = 29189,80 \cdot x - 424,66$	0,999	0,17	1,09
Mo	379,83	$y = 14866,93 \cdot x - 57,25$	0,999	0,35	1,16
Ni	361,94	$y = 5863,99 \cdot x + 1401,58$	0,999	0,41	1,37
Pb	405,78	$y = 1795,59 \cdot x + 72,31$	0,996	5,58	18,38
Se	196,03	N.A.	N.A.	3,38	60,4
Sr	407,77	$y = 174292,817 \cdot x + 3962,36$	0,999	1,01	3,24
Zn	213,86	$y = 10521,931 \cdot x + 886,36$	0,998	0,79	2,63

reakcji mających wpływ na jakość końcowego produktu, ale również potwierdzenia bezpieczeństwa ekologicznego i użytkowego. W niniejszej pracy skupiono się przede wszystkim na oznaczeniu pierwiastków toksycznych, mogących mieć znaczny wpływ na bezpieczne użytkowanie materiału, oraz w jakim stopniu mogą być immobilizowane w matrycy gotowego produktu.

Przygotowanie próbek

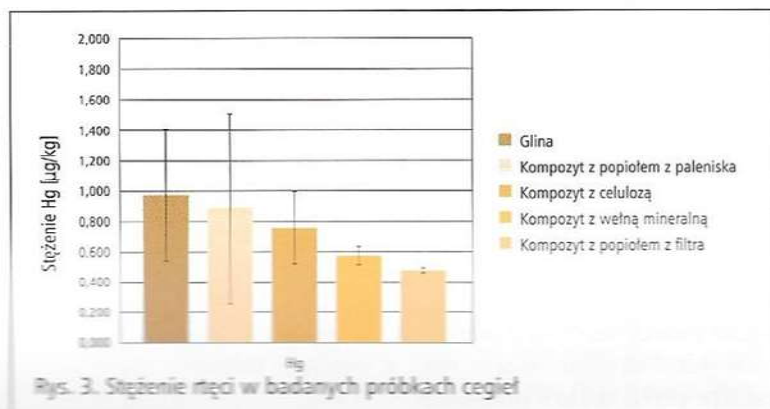
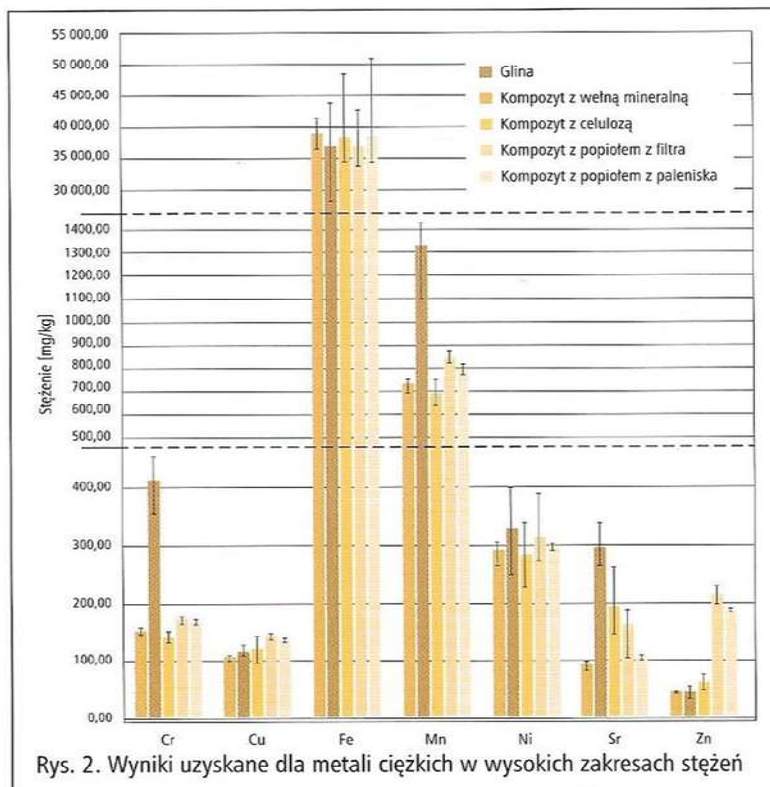
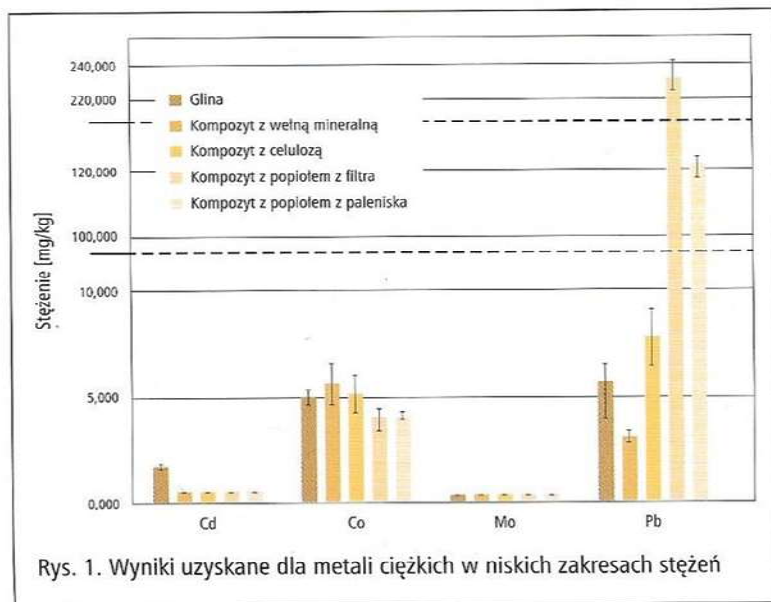
Ze względu na potrzebę uzyskania reprezentatywnych próbek materiału, będących przedmiotem poniższych badań, cegły w skali laboratoryjnej wykonano w siedzibie producenta Cegielnia Plecewice, gdzie wszystkie niezbędne surowce oraz kolejne etapy produkcji zostały przygotowane zgodnie z procedurą produkcyjną stosowaną w zakładzie. W celu uzyskania jednolitej próbki przygotowano jedną główną mieszaninę gliny, piasku i wody, którą stale mieszano. Czynności związane z homogenizacją i ważeniem próbek musiały być wykonywane szybko ze względu na wzrost gęstości masy, przez co jednorodność mieszaniny była trudna do otrzymania mimo użycia mieszadła. Odpady w postaci wełny mineralnej, pulpy celulozowej, popiołu z filtra i popiołu z paleniska stanowiły 20% masy mieszaniny.

Każda partia została odlana do czterech form po $200 \pm 0,1$ g. Formy umieszczano w suszarce ogrzewanej do temperatury 100°C przez 12 godzin, a następnie wypalano w temperaturze 850°C . Otrzymane cegły zmielono w młynku ceramicznym i przechowywano w szczelnie zamkniętych opakowaniach, bez dostępu światła.

Procedura badawcza

Na początku należy wspomnieć, iż niska jednorodność próbki miała wysoki wpływ na niepewność pomiaru ze względu na różnice w matrycy próbek, wynikające z trudności uzyskania homogenicznej mieszaniny. Różnice te obejmowały kumulację cząstek materiałów odpadowych lub wręcz przeciwnie – ich duże rozproszenie. Tworzenie się wiązań w reakcji pucolanowej, szczególnie w próbkach zawierających popioły lotne oraz wełnę mineralną, powodowało gwałtowny wzrost gęstości mieszaniny oraz wydzielanie się ciepła, przez co efektywność mieszania gwałtownie malała w czasie. Z tego powodu konieczne było zmielenie otrzymanych cegieł po wypale, aby uzyskać maksymalną jednorodność w całej objętości próbki.

Przeprowadzono oznaczenia rtęci za pomocą atomowego spektrometru absorpcyjnego z atomizacją techniką zimnych par – CV-AAS, który jest powszechnie używany w celu monitorowania zawartości rtęci, między innymi w wodzie pitnej. System CV-AAS umożliwia pomiar w przeciągu kilkudziesięciu sekund, zapewniając wysoką czułość oraz granicę wykrywalności na poziomie ng/L. Cienką warstwę aktywowanych tlenków glinu (nazwa handlowa Additive B) nasypano do kuwety pomiarowej. Każdą ze zmielonych próbek odważono do trzech kuwet pomiarowych w ilości 0,300 g i ponownie przykrywano cienką warstwą Additive B, co miało na celu uniemożliwić odparowanie rtęci w wysokiej temperaturze przed samym pomiarem.



W przypadku przygotowania próbek do analizy za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego z atomizacją w plazmie indukowanej mikrofalowej MIP-OES odważono 0,300 g próbek do gilz mineralizacyjnych. Jako roztwór mineralizacji zastosowano HCl (37% czystości suprapure) i HNO₃ (65% czystości suprapure) oraz perhydrol (30% czystości suprapure) w stosunku 3:1:1. Przy użyciu tego typu roztworu mineralizacji niemożliwe było rozpuszczenie frakcji krzemianowych, przez co możliwe było określenie tylko pseudocalkowitych stężeń oznaczanych pierwiastków. Otrzymane roztwory przefiltrowano do kolb stożkowych o pojemności 10 mL przez sączki (0,45 µm). Pozostałości roztworów z naczyń po mineralizacji przeniesiono ilościowo do kolb pomiarowych z wykorzystaniem wody demineralizowanej.

Analizę każdej próbki powtórzono cztery razy. Ze względu na szeroki zakres stężeń metali ciężkich w próbkach konieczne było rozcieńczenie badanych roztworów. Przygotowano roztwory o czterokrotnym i stukrotnym rozcieńczeniu, dzięki czemu możliwe było określenie stężeń badanych pierwiastków. W tabeli 1 pokazano odpowiednie długości fal użytych do oznaczania wybranych elementów, wraz ze współczynnikami korelacji krzywej kalibracyjnej, wartościami LOD i LOQ.

Ze względu na zbyt niskie zawartości arsenu oraz selenu w próbkach, a przez to niemożność wyznaczenia krzywej kalibracyjnej, LOD i LOQ dla As i Se zostały obliczone przy użyciu stosunku sygnału do szumu.

Wyniki i dyskusja

Głównym celem badań było oszacowanie ilości metali ciężkich w wyrobach ceramicznych wytwarzanych z dodatkiem odpadów poprodukcyjnych i budowlanych, takich jak wełna mineralna, celuloza, popiół z filtra i popiół z paleniska oraz możliwość ich unieszkodliwienia poprzez ich immobilizację w matrycy materiału. W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy zawartości rtęci określonej przy użyciu CV-AAS. Wyniki dla każdego rodzaju próbki zostały uśrednione i obliczono dla nich odchylenie standardowe.

W celu zbadania skutków unieszkodliwiania materiałów odpadowych poprzez ich zatrzymanie w nierozpuszczalnej frakcji matrycy przeprowadzono dodatkową analizę materiałów odpadowych, które stanowią jedynie kompozyt w produkcji próbek. W tabeli 3 przedstawiono uśrednione wyniki analizy.

W celu graficznego przedstawienia wyników konieczne było obliczenie niepewności dla uzyskanych pomiarów. Wykresy niepewności pomiaru odzwierciedlają zmienność danych i wielkość niepewności uzyskanych wyników pomiarów. Wielkość otrzymanych niepewności jest skutkiem przedstawienia wyników jako średniej otrzymanej ze wszystkich czterech powtórzeń pomiarów. Dodatkowym źródłem błędów była trudna do otrzymania homogeniczność samych próbek oraz użytych materiałów. Na rysunkach przedstawiono wyniki uzyskane dla metali ciężkich, odpowiednio w niskich (rys. 1) i wyso-

kich (rys. 2) zakresach stężeń. Aby uprościć graficzne przedstawienie wyników dla rtęci, wartości stężenia na rysunku 3 podano w $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że stężenie kadmu ($\text{LOQ} = 0,54 \text{ mg}/\text{kg}$) dla próbek zawierających węglę mineralną, celulozę, popiół filtracyjny i popiół z paleniska jest poniżej granicy oznaczalności, dlatego oznaczono go tylko dla próbki zawierającej czystą glinę. Stężenie molibdenu dla wszystkich próbek było poniżej granicy oznaczalności ($\text{LOQ} = 1,16 \text{ mg}/\text{kg}$).

Trudno określić, czy uzyskane wyniki analizy są wartościami optymalnymi, ponieważ europejski system norm nie zawiera dokumentów, które regulowałyby zawartość metali ciężkich w wyrobach ceramicznych. Jedynym wyjątkiem jest chrom (VI), który może mieć działanie uczulające, dlatego jego zawartość nie powinna przekraczać $2 \text{ mg}/\text{kg}$ w materiale. Dokumentem bazowym w niniejszej pracy był Załącznik 1 do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (poz. 1359) dotyczący wartości dopuszczalnych stężeń w glebie lub ziemi (mg/kg suchej masy). Według rozporządzenia, wszystkie pierwiastki, które zostały oznaczone w niniejszej pracy, znajdowały się w dopuszczalnych zakresach stężeń. Jak wspomniano, ze względu na szybki wzrost gęstości mieszaniny przed suszeniem wszystkie próbki były trudne do ujednoczenia, co skutkowało niską jednorodnością. Powoduje to wzrost współczynnika zmienności, co jest standardowym problemem przy analizie związków i pierwiastków w macierzach heterogenicznych. Niemniej dzięki technice MIP-OES możliwe było otrzymanie wyników oznaczania metali ciężkich w szerokim zakresie stężeń. Potwierdza to możliwość wykorzystania techniki MIP-OES dla pierwiastków o wysokim stężeniu lub których ilości są śladowe. Ponadto należy zauważyć, że stężenie rtęci było o rząd wielkości niższe niż w przypadku innych metali ciężkich, dlatego CV-AAS został uznany za odpowiednią technikę wspierającą przy głównym zastosowaniu MIP-OES do analizy wybranych zanieczyszczeń pierwiastkowych w badanych materiałach.

Dodatkowa analiza CV-AAS przeprowadzona z użyciem jedynie materiałów odpadowych, użytych jako kompozyty do produkcji próbek w postaci cegieł, miała na celu zbadanie efektu unieszkodliwiania rtęci zawartej w materiałach odpadowych poprzez integrację z innymi materiałami budowlanymi. Na podstawie otrzymanych wyników zauważono, że oznaczone stężenie rtęci w próbkach cegieł było o trzy rzędy wielkości niższe niż w surowych materiałach stosowanych jako kompozyt. Oznacza to, że większość metali mogła zostać na stałe uwięziona w odpornej chemicznie frakcji krzemianowej. Aby potwierdzić możliwość unieszkodliwiania toksycznych metali poprzez ich immobilizację w powstałej matrycy próbki, należy przeprowadzić dodatkowe badania dotyczące wyfluowania składników w warunkach jak najbardziej zbliżonych do tych, w których materiały ceramiczne budowlane znajdują zastosowanie.

Tabela 2. Wyniki uzyskane podczas analizy CV-ASA dla badanych próbek

Próbka	Hg	
	Wynik [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	CV [%]
Glina	$0,974 \pm 0,437$	3,36
Kompozyt z węglą mineralną	$0,576 \pm 0,061$	6,42
Kompozyt z celulozą	$0,759 \pm 0,238$	6,01
Kompozyt z popiołem z filtra	$0,477 \pm 0,016$	4,02
Kompozyt z popiołem z paleniska	$0,882 \pm 0,624$	4,42

Tabela 3. Uśrednione wyniki analizy CV-ASA dla odpadów wykorzystywanych do produkcji próbek

Próbka	Hg	
	Wynik [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	CV [%]
Glina	$6,165 \pm 0,001$	0,02
Celuloza	$208,696 \pm 7,530$	3,61
Popiół z filtra	$153,742 \pm 8,314$	5,41
Popiół z paleniska	$132,423 \pm 8,333$	6,29

Podsumowanie

Niektóre odpady zawierające związki toksyczne (np. pierwiastki potencjalnie toksyczne) mogą zostać immobilizowane w nierozpuszczalnej matrycy materiału poprzez zmieszanie odpadów z innymi materiałami stanowiącymi podstawowe surowce w produkcji. Dzięki temu możliwe jest znaczne zmniejszenie szkodliwego wpływu wymienionych powyżej odpadów na środowisko i podatność na wyfluowanie pierwiastków stanowiące potencjalne zagrożenie. W takim przypadku należy kontynuować badania w celu oszacowania wyfluowania metali ciężkich i innych składników materiału oraz możliwego potencjału zasolenia środowiska.

Branża budowlana jest obiecującym kierunkiem rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym w zakresie wykorzystania materiałów odpadowych. Wytwarzane w ten sposób wyroby ceramiczne spełniają normy i parametry właściwości mechanicznych oraz mogą być przykładem redukcji emisji i oszczędności energii przy jednoczesnej poprawie właściwości materiałów. Analityka chemiczna pozostaje jednak niezbędnym narzędziem do opracowywania opisywanych technologii i koncepcji.

Aleksandra Anna Liczbińska*, **

Bartłomiej Michał Cieślik*

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, **Grupa Azoty, Polyolefins SA
e-mail: aleksandra.liczba@wp.pl