

**Jan Kalembkiewicz\*, Eleonora Sočo\*\***

## **LOTNY POPIÓŁ PRZEMYSŁOWY JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO EMISJI MOLIBDENU**

### **INDUSTRIAL FLY ASH AS A POTENTIAL SOURCE OF MOLYBDENUM EMISSION**

**Słowa kluczowe:** lotny popiół przemysłowy, molibden, mobilność, środowisko.

**Key words:** industrial fly ash, molybdenum, mobility, environment.

*The quantitative evaluation of molybdenum chemical fractions in the industrial fly ash and its mobility was conducted by using methods of sequential extraction. Tested metal occur mainly in fly ash as: sulfide (13,8 mg/kg), residue (7,4 mg/kg), oxides (6,7 mg/kg), acid-soluble (5,0 mg/kg) and exchangeable (3,8 mg/kg). Mobile Mo fractions leachable from ash under environmental conditions contain 24% of total metal (36,8 mg/kg). Obtained results indicate that coal fly ash is a source of environmental contamination by Mo especially, in soils where its utilization is inadequate.*

#### **1. WPROWADZENIE**

Produkcja odpadów niebezpiecznych w Polsce sięga 1,24 mln Mg rocznie, wśród których odpady z procesów termicznych stanowią ok. 16 2912 Mg, z czego 12 306 Mg podlega składowaniu [http://www.gios.gov.pl 2005]. Popioły ze spalania stałych materiałów energetycznych charakteryzują wysokie zawartości metali ciężkich: ołowiu (Pb) – 553, miedzi (Cu) – 214, cynku (Zn) – 3327, chromu (Cr) – 154 mg/kg [Jegadeesan 2008], i mogą stanowić potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Zawartość molibdenu (Mo) w lotnych popiołach waha się od 5–20 mg/kg [Bhattachary-

---

\* *Dr hab. inż. Jan Kalembkiewicz, prof. – Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów; tel.: 17 865 15 41; e-mail: kalembic@prz.edu.pl*

\*\* *Dr inż. Eleonora Sočo – Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów; tel.: 17 865 15 08; e-mail: eleonora@prz.edu.pl*

ya 2009] poprzez zawartość 33 mg/kg [Pandey 2009] może dochodzić do 0,02% (średnia zawartość) i do 0,05% [Roga 1971].

Reemisja metali z popiołów przemysłowych do środowiska może zachodzić na dwa sposoby, tj. bezpośrednio przez oddziaływanie popiołów na środowisko w miejscu ich wytwarzania i składowania lub wtórnie, przez gospodarcze wykorzystanie popiołów lub przerób chemiczny. Popioły są w praktyce stosowane m.in. do produkcji materiałów budowlanych, do budowy nasypów komunikacyjnych i stabilizacji terenu, do produkcji płyt wykładzinowych oraz kamionki kwaso- i ługoodpornej, do odsiarczania spalin oraz rekultywacji terenu.

Zdolność metalu do migracji z popiołu do wód i gleby w warunkach środowiskowych określana jest mianem mobilności, a ocenę ilościową wskazuje stopień mobilności danego metalu.

Badaniom specjacji funkcjonalnej Mo w popiele przemysłowym i jego frakcjom mobilnym poświęcono niewiele prac. Badano podatność Mo na ekstrakcję z lotnego popiołu węglowego i stwierdzono wymywanie Mo wodą deszczową [Praharaj 2002] oraz potwierdzono obecność Mo w roztworach po ługowaniu popiołu węglowego oraz popiołu z miejskich odpadów komunalnych [Saikia 2006]. Stwierdzono także obecność Mo w wybranych odciekach po zastosowaniu lotnego popiołu węglowego jako modyfikatora podłoża roślin oraz możliwości redukcji wzrostu roślin oraz ich suchej i mokrej masy [Li 2008]. Badano również [Bhattacharyya 2009] unieruchamianie różnych metali, w tym Mo, w popiołach przez roztwory chemiczne.

Fracjonowanie próbek przez ekstrakcję sekwencyjną umożliwia:

- badanie specjacji funkcjonalnej metali,
  - badanie zawartości ich frakcji w odpadach przemysłowych
- oraz
- ocenę zdolności do migracji.

W procesie ekstrakcji sekwencyjnej następuje stopniowe oddzielanie metalu, występującego w różnych formach fizykochemicznych, z próbki stałej za pomocą specyficznych roztworów. Różne rozwiązania ekstrakcji sekwencyjnej opisano w pracy przeglądowej [Kalembkiewicz 2005].

Odmienność warunków tworzenia się popiołu (temp. ok. 900–1600°C) i gleby wskazuje, że nie można w sposób bezpośredni definiować frakcji chemicznych metali w popiele na wzór frakcji glebowych. W procesie tworzenia popiołu powstają znaczne ilości tlenków metali (ok. 40–50%) w powiązaniu z krzemionką ( $\text{SiO}_2$ ), która jest jednym z głównych składników popiołu (10–50%). Zachodzące reakcje i przemiany w procesie spalania węgla powodują zanik frakcji węglanowej, siarczkowej i organicznej w wytworzonym popiele (frakcje typowe dla gleby). Uwzględniając warunki powstawania popiołu i przemiany zachodzące w procesie jego tworzenia, badane frakcje metalu zdefiniowano jako:

- Frakcję 0 – rozpuszczalną w wodzie i zawierającą metale w postaci związków mogących ulegać rozpuszczaniu w wodach opadowych;
- Frakcję 1 – wymienną (pH 7), rozpuszczalną w 0,5 M  $\text{MgCl}_2$  i zawierającą metale mogące ulegać migracji do wód podziemnych oraz być przyswajane przez rośliny;

- Frakcję 2 – rozpuszczalną w kwasach (pH 5), obejmującą formy metali rozpuszczalne w środowisku słabo kwaśnym, mobilne w warunkach środowiskowych;
- Frakcję 3 – tlenkową, obejmującą formy metali ulegające rozpuszczeniu lub rozтворzeniu w roztworach o właściwościach redukujących (np.  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ );
- Frakcję 4 – siarczkową, obejmującą formy metali utworzone m.in. z utlenionymi siarczami w warunkach spalania węgla i tworzenia popiołu, ulegające rozтворzeniu w 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (pH=2);
- Frakcję 5 – pozostałość roztwarzalną w stężonych kwasach, obejmującą trwale formy metali niepodlegające rozpuszczeniu lub rozтворzeniu w etapach I–IV; frakcja 5 może być dostępna do roztworów i mikroorganizmów w specyficznych warunkach.

## 2. CEL, MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

**Cel badań.** Celem badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszym opracowaniu, było zbadanie, w jakim zakresie lotny popiół przemysłowy stanowi potencjalne źródło emisji Mo do środowiska. Cele szczegółowe obejmowały:

- ekstrakcję sekwencyjną popiołu;
- analizę frakcji Mo w popiele;
- ocenę mobilności Mo.

**Materiał.** Do badań stosowano lotny popiół węglowy ze spalania węgla kamiennego w warunkach przemysłowych, pobrany z warstwy powierzchniowej ( $h = 0\text{--}20$  cm) przyzmy składowej w Elektrociepłowni Rzeszów. Popiół doprowadzony do stanu powietrznie suchego (ok. 14 dni, próba laboratoryjna) przesiewano przez sito  $\varphi = 0,3$  mm, ucierano w móżdżerze agatowym na proszek ( $\varphi \leq 100$   $\mu\text{m}$ ), przechowywano w pojemnikach z PP i stosowano do badań.

**Ekstrakcja sekwencyjna i jednoetapowa mineralizacja popiołu.** Ekstrakcję sekwencyjną popiołu prowadzono zgodnie z pięcioetapową procedurą [Tessier 1979], z uwzględnieniem roztwarzania pozostałości popiołu w mieszaninie  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ , po czwartym etapie ekstrakcji [Kalembkiewicz 2005], oraz wstępnego ługowania popiołu za pomocą wody destylowanej.

Jednoetapową mineralizację popiołu prowadzono w warunkach piątego etapu ekstrakcji sekwencyjnej za pomocą mieszaniny stężonych kwasów  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  (2:1).

Każdy eksperyment prowadzono na czterech próbach równoległych, stosując 10-gramowe próby wyjściowe popiołu, oraz na ślepej próbie odczynnikowej.

Skład i stężenia roztworów ekstrakcyjnych oraz warunki badań podano w tabeli 1. Stosowano odczynniki klasy cz.d.a. i roztwory standardowe do AAS (Aldrich).

**Tabela 1.** Warunki ekstrakcji sekwencyjnej popiołu i frakcje chemiczne molibdenu**Table 1.** Conditions of sequential extraction and chemical fractions of molybdenum

Etap ekstrakcji	Warunki ekstrakcji popiołu	Typ frakcji metalu
0	H <sub>2</sub> O, pH =7, 20°C	rozpuszczalna w wodzie, F(0)
1	0,5 M MgCl <sub>2</sub> ; pH=7, 20°C	wymienna, F(1)
2	CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa; pH=5, 20°C	rozpuszczalna w kwasach, F(2)
3	0,04 M NH <sub>2</sub> OH·HCl w 25% CH <sub>3</sub> COOH; 96°C	tlenkowa, F(3)
4a	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH=2, HNO <sub>3</sub> ; 85°C	siarczkowa, F(4)
4b	3,2 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> w 20% HNO <sub>3</sub>	
5	stężenie HClO <sub>4</sub> i HNO <sub>3</sub> (2:1); 90°C	pozostałość rozpuszczalna w stężonych kwasach, F(5)

**Oznaczenia.** Stężenie Mo w roztworach poekstrakcyjnych i pomineralizacyjnych oznaczano metodą FAAS (spektrometr do absorpcji atomowej, PERKIN ELMER, model 3100,  $\lambda = 313,3$  nm). Wyniki oznaczeń korygowano dla ślepej próby odczynnikowej i przeliczano na suchą masę popiołu. Na podstawie uzyskanych wyników analitycznych ( $n = 4$ ) obliczano przedział ufności z rozkładu t-Studenta ( $p = 95\%$ ).

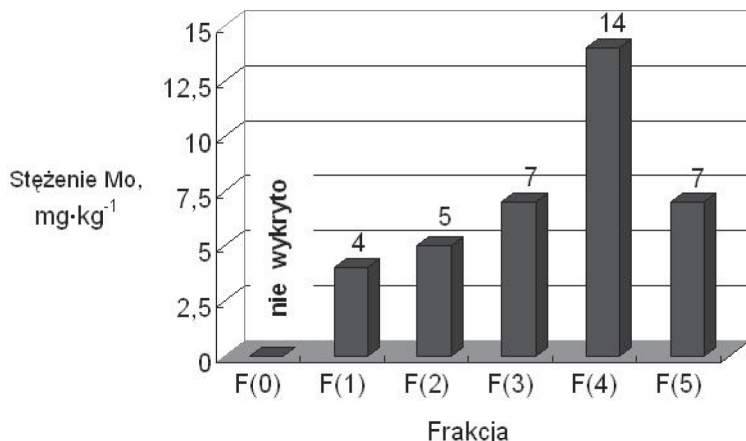
### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

**Zawartość całkowita i frakcje chemiczne Mo.** Analizowano zawartość całkowitą Mo w lotnym popiele przemysłowym przez jednoetapowy rozkład popiołu w mieszaninie stężonych kwasów HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> (2:1) i stwierdzono zawartość całkowitą  $[\text{Mo}]_{\text{całk.}} = 38,9 \pm 2,4$  mg/kg. W badanym popiele nie wykryto frakcji Mo rozpuszczalnej w wodzie. Frakcja wymienna Mo stanowi 3,8 mg/kg, rozpuszczalna w kwasach (pH 5) – 5,0 mg/kg, tlenkowa – 6,7 mg/kg, siarczkowa – 13,8 mg/kg, pozostałość rozpuszczalna w stężonych kwasach – 7,4 mg/kg (rys. 1).

Badane frakcje Mo w popiele ze względu na wzrost zawartości metalu tworzą szereg: wymienna < rozpuszczalna w kwasach (pH 5) < tlenkowa < pozostałość << siarczkowa.

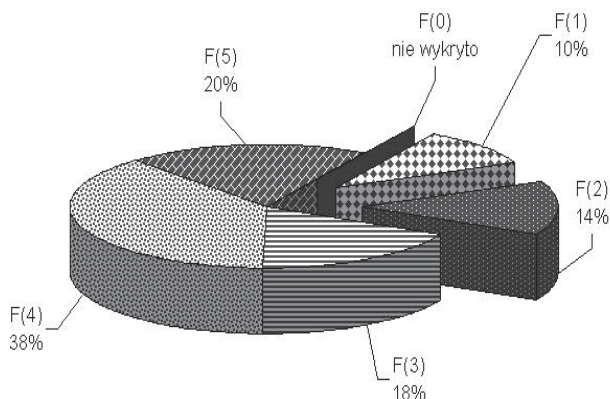
**Mobilność Mo.** Molibden mobilny w popiele i możliwy do wylugowania w warunkach środowiskowych wchodzi w skład trzech frakcji: rozpuszczalnej w wodzie, wymiennej (pH 7) i rozpuszczalnej w środowisku słabokwaśnym (pH 5). Pozostałe frakcje Mo w popiele mogą przedostawać się do środowiska naturalnego w specyficznych warunkach, tj. z udziałem bardziej agresywnych roztworów – frakcja tlenkowa F(3) i siarczkowa F(4), lub z udziałem mikroorganizmów – frakcja F(5).

Przeprowadzone badania wykazały, że frakcje mobilne Mo stanowią łącznie 8,8 mg/kg, a stopień mobilności Mo – 24%. Uzyskane wyniki wykazują, że mobilność Mo (25%) w warunkach środowiskowych jest znacznie większa od mobilności miedzi (2,6%), cynku (3,5%) i chromu (8%) [Sočo 2009], jest natomiast porównywalna z mobilnością niklu (23%) i kobaltu (24%) [Sočo 2007].



**Rys. 1.** Zawartości frakcji chemicznych Mo w lotnym popiele przemysłowym. Typy frakcji: F(0) – rozpuszczalna w wodzie, F(1) – wymienna (pH 7), F(2) – rozpuszczalna w kwasach (pH 5), F(3) – tlenkowa, F(4) – siarczkowa, F(5) – pozostałość roztwarzalna w stężonych kwasach

**Fig. 1.** Contents of Mo chemical fractions in coal fly ash. Fraction types: F(0) – water-soluble, F(1) – exchangeable, F(2) – acid-soluble (pH 5), F(3) – oxide, F(4) – sulfide, F(5) – digestion residue in concentration acids



**Rys. 2.** Mobilność (%) Mo w lotnym popiele przemysłowym. Frakcje mobilne: F(0) – rozpuszczalna w wodzie, F(1) – wymienna (pH 7), F(2) – rozpuszczalna w kwasach (pH 5); frakcje trudnomobilne: F(3) – tlenkowa, F(4) – siarczkowa, F(5) – pozostałość roztwarzalna w stężonych kwasach

**Fig. 2.** Mobility (%) of Mo in the fly ash. Mobility fractions: F(0) - water-soluble, F(1) – exchangeable (pH 7), F(2) – acid-soluble (pH = 5), and hard mobility: F(3) – oxide, F(4) – sulfide, F(5) – digestion residue in concentration acids

**Bilans masowy.** Ocena zawartości składników w materiałach przemysłowych i środowiskowych badanych drugą z procedur wieloetapowych podlega weryfikacji poprzez bilans masowy. Dla n-etapowej ekstrakcji sekwencyjnej, suma udziałów metalu w formie frakcji chemicznych jest teoretycznie równa zawartości ogólnej metalu w badanej próbce:

$$[M]_{\text{całk.}} = \sum_{i=0}^5 [M]_i$$

Wykonano bilans masowy Mo poprzez porównanie zawartości całkowitej metalu w popiele, analizowanej na drodze jednoetapowego roztwarzania próbki ( $[Mo]_{\text{całk.}} = 38,9 \text{ mg/kg}$ ) z sumą zawartością  $Mo$  w poszczególnych frakcjach popiołu, analizowanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej ( $\sum_{i=0}^5 [Mo]_i = 36,8 \text{ mg/kg}$ ). Stopień zgodności bilansu Mo osiąga wartość 95%.

#### 4. WNIOSKI

1. Frakcje chemiczne Mo, ze względu na wzrost ich zawartość (mg/kg) w popiele tworzą szereg:  
rozpuszczalna w wodzie (0) < wymienna, pH 7 (3,8) < rozpuszczalna w kwasach, pH 5 (5,0) < tlenkowa (6,7) < pozostałość roztwarzalna w stężonych kwasach (7,4) << siarczkowa (13,8).
2. Frakcje mobilne Mo możliwe do wylugowania z popiołu w warunkach środowiskowych stanowią 24% jego zawartości.
3. Lotny popiół przemysłowy w razie jego niekontrolowanego składowania lub zagospodarowania może być źródłem dopływu molibdenu do środowiska naturalnego.

#### PIŚMIENICTWO

- BHATTACHARYYA S., DONAHOE R.J., PATEL D. 2009. Experimental study of chemical treatment of coal fly ash to reduce the mobility of priority trace elements. *Fuel*. 88: 1173–1184. <http://www.gios.gov.pl>; 2009. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
- JEGADEESAN G., AL-ABED S.R., PINTO P. 2008. Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel*. 87: 1887–1893.
- KALEMBKIEWICZ J., SITARZ-PALCZAK E. 2005. Validation and optimization of conditions for the sequential extraction of manganese from ash. *Polish Journal of Environmental Studies* 14: 41–47.
- KALEMBKIEWICZ J., SOČO E. 2005. Ekstrakcja sekwencyjna metali z próbek środowiskowych. *Wiadomości Chemiczne* 59: 700–721.
- LI Q., CHEN J., LI Y. 2008. Heavy metal leaching from coal fly ash amended container substrates during *Syngonium* production. *Journal of Environmental Science and Health*. 43: 179–186.

- PANDEY V.C., ABHILASH P.C., UPADHYAY R.N., TEWARI D.D. 2009. Application of fly ash on the growth performance and translocation of toxic heavy metals within *Cajanus cajan* L.: Implication for safe utilization of fly ash for agricultural production. *Journal of Hazardous Materials* 166: 255–259.
- PRAHARAJ T., POWELL M.A., HART B.R., TRIPATHY S. 2002. Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India. *Environment International* 27: 609–615.
- ROGA B., TOMKÓW K. 1971. *Chemiczna technologia węgla*. WNT, Warszawa.
- SAIKIA N., KATO S., KOJIMA T. 2006. Behavior of B, Cr, Se, As, Pb, Cd and Mo present in waste leachates generated from combustion residues during the formation of ettringite. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25: 1710–1719.
- SOČO E., KALEMBKIEWICZ J. 2007. Investigations of chemical fraction of Co and Ni in industrial fly ash and mobility of metals in environment conditions. *Chemosphere* 67: 359–364.
- SOČO E., KALEMBKIEWICZ J. 2007. Investigations of sequential leaching behaviour of Cu and Zn from coal fly ash and their mobility in environment conditions. *Journal of Hazardous Materials* 145: 482–487.
- SOČO E., KALEMBKIEWICZ J. 2009. Investigations of Cr mobility from coal fly ash. *Fuel* 88: 1513–1519.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844–851.