



Wybrane produkty spalania nośników energii w świele sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej/ zagrożenia dla środowiska

Prof. Cz.Rosik-Dulewska czł.rzecz.PAN



XXXVIII Konferencja

19-22.10.2025, Zakopane

www.min-pan.krakow.pl/se

z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych
i energii w gospodarce krajowej



Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali

Katastrofy ekologiczne zwróciły uwagę, że to forma występowania danego pierwiastka w środowisku znacząco wpływa na stopień jego toksyczności, i to właśnie forma metali ciężkich zwiększa lub zmniejsza ich zdolność do migracji w środowisku przyrodniczym, jak również wpływa na zdolność biokumulacji w organizmach żywych.

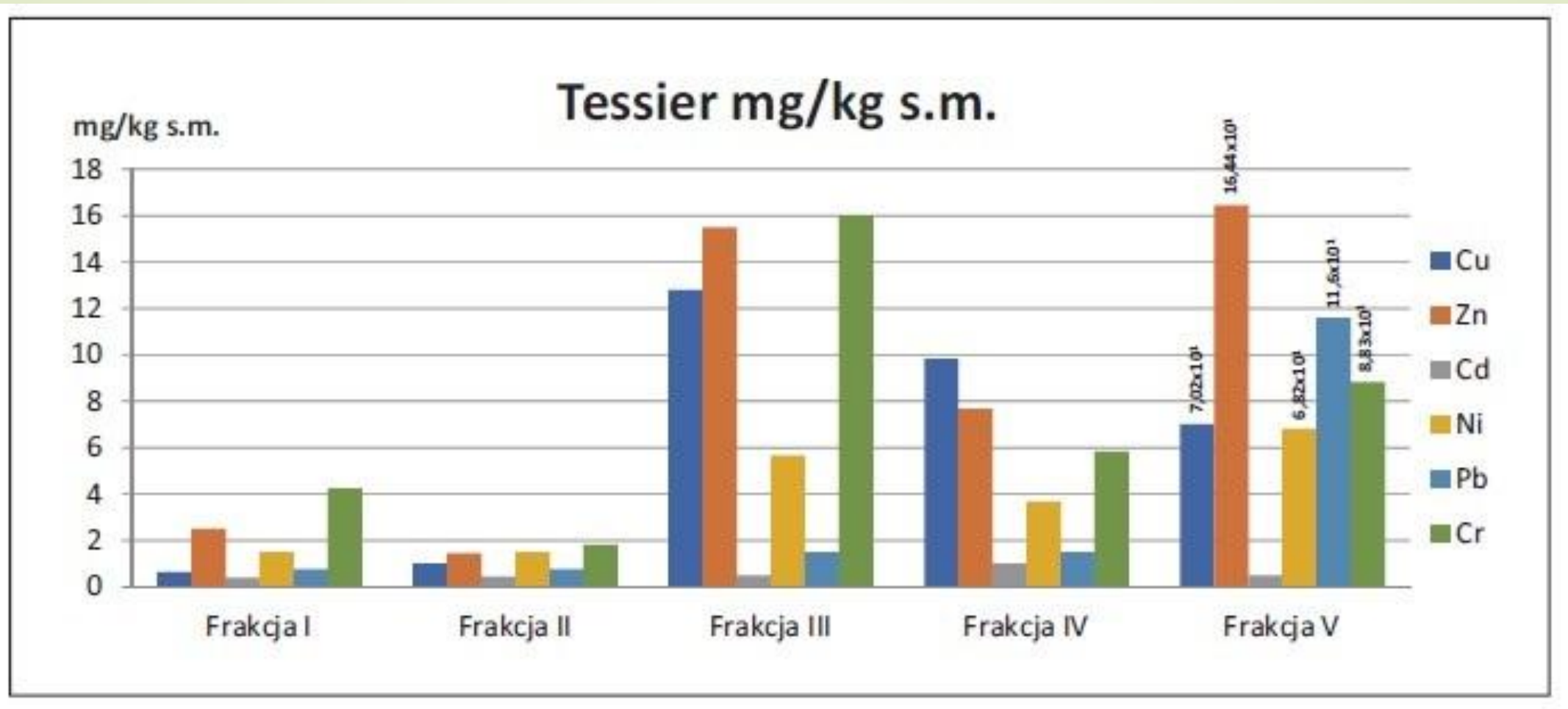
Ze względu na zastosowanie różnych reagentów oraz stopnia ich stężenia, w stosowanych metodykach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej porównanie ich pozwala dodatkowo na określenie przydatności poszczególnej metody, w ocenie konkretnych materiałów/odpadów, w aspekcie ochrony środowiska.

Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna

- **pomaga określić, jakie związki chemiczne obecne m.in. w odpadach popiołach mogą wchodzić w interakcje ze środowiskiem. To ważne, bo pozwala ocenić ryzyko związane z wymywaniem metali ciężkich lub innych substancji. Dzięki temu można lepiej zrozumieć potencjalne zagrożenia dla środowiska oraz opracować strategie minimalizacji tych oddziaływań.**
- **Od 2005 roku nastąpił wyraźny postęp w technologii wykorzystania popiołów lotnych – są one nie tylko odpadem, ale m.in. cennym surowcem w budownictwie (UPS), rekultywacji i inżynierii środowiska.**

Najpopularniejsze metody chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej

- frakcje metali : BCR • węglanowa • tlenkowa • organiczna i siarczkowa [30, 31]; Gatehouse rozpuszczalna w wodzie • wymienna • tlenkowa • organiczna i siarczkowa • pozostałość
- Hirner • rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna rozpuszczalna • organiczna rozpuszczalna z udziałem kwasów humusowych, fulwenowych • wbudowana w matrycę mineralną (łatworozpuszczalna) • wbudowana w matrycę (trudno rozpuszczalna) • organiczna nierozpuszczalna
- Kersten i Försten • wymienna • węglanowa • tlenkowa Mn • tlenkowa Fe (bezpostaciowa) • siarczkowa i organiczna • pozostałość
- Miller i McFee • rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna • węglany, Fe – zokludowana • zokludowana w tlenkach Mn • zokludowana w krystalicznych tlenkach Fe • siarczkowa • pozostałość
- Psenner • rozpuszczalna w wodzie • organiczna i humusowa • humusowa • węglanowa, wodorotlenkowa • Fe i siarczkowa • kaolinitowa
- Shuman i Hargrove • wymienna • organiczna tlenki Mn • tlenki Fe (bezpostaciowe) • tlenki Fe (krystaliczne) • pozostałość
- Sposito • wymienna • zaadsorbowana • organiczna • węglanowa • siarczkowa • redukowalna • tlenkowa • pozostałość
- Tessier • wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość
- Kalembkiewicz • rozpuszczalna w wodzie • wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość
- Zeien i Brümmer • wymienna • tlenkowa Mn • organiczna • tlenkowa Fe (amorficzna) • tlenkowa Fe (krystaliczna) • pozostałość.



Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego

Zawartość całkowita (suma frakcji) daje uszeregowanie: **Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd**

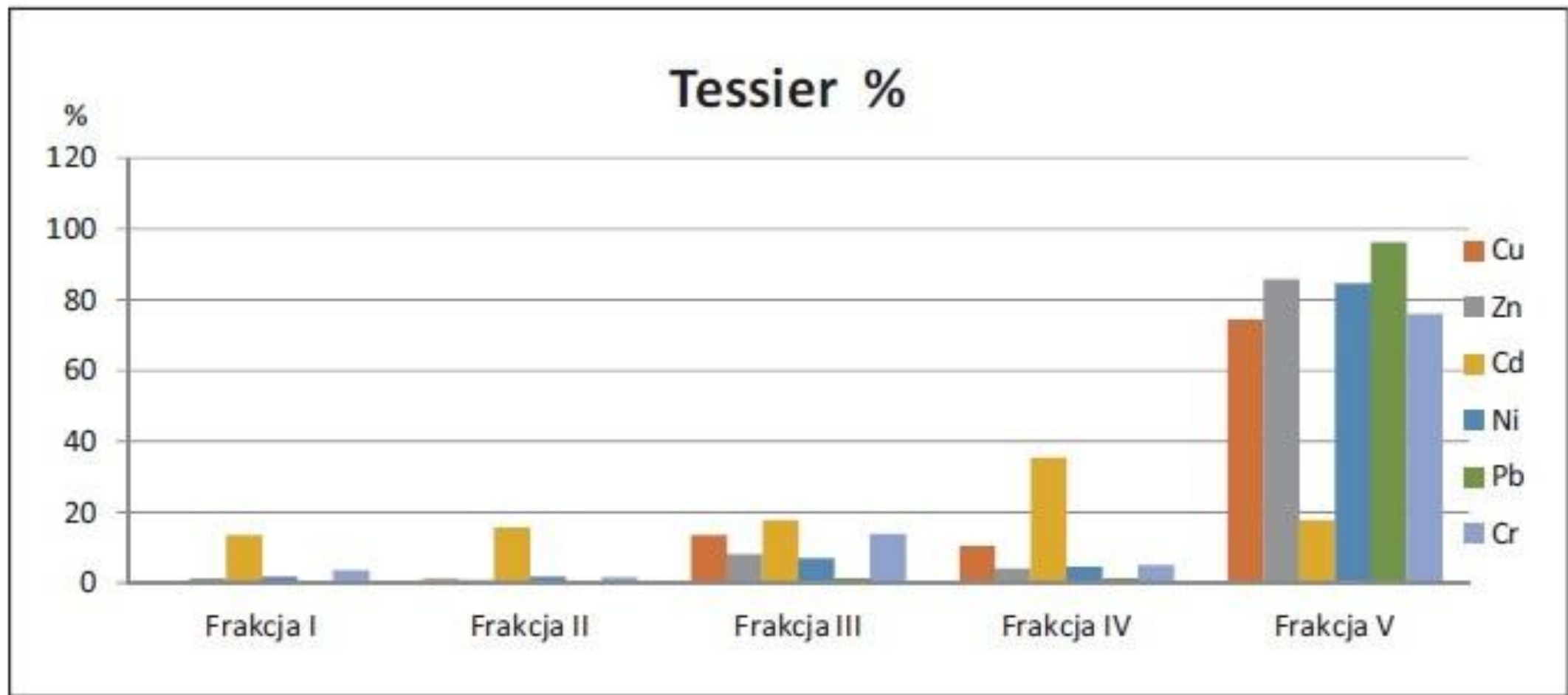
Zawartość całkowita metali (jako suma ładunków frakcji) w popiołach z węgla kamiennego

- Zn (191,1 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa,
- niższa dla Pb (121,0 mg/kg s.m.),
- Cr (116,0 mg/kg s.m.),
- Cu (94,50 mg/kg s.m.),
- Ni (80,50 mg/kg s.m.),
- a najniższa dla Cd (2,82 mg/kg s.m.),

co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd

Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali w popiołach z węgla kamiennego wg metody Tessiera

- **Cr** kolejno w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 16,0 mg/kg s.m.), w pozostałości mineralnej (frakcja V – 8,8 mg/kg), w powiązaniach organicznych (frakcja II – 5,81 mg/kg s.m.), i wymiennych (frakcja I – 4,25 mg/kg s.m.) i węglanami (1,8 mg/kg s.m.),
(III>V>IV>I>II)
- **Cu** kolejno w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 12,4,mg/kg s.m.), w powiązaniach organicznych (frakcja IV – 9,83 mg/kg s.m.), w pozostałości mineralnej (frakcja V – 7,0 mg/kg s.m.), (III>IV>V)
- **Zn** kolejno w pozostałości mineralnej (frakcja V – 164,4 mg/kg s.m.), w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 15,4 mg/kg s.m.), w powiązaniach organicznych (frakcja IV -7,8 mg/kg s.m.) V>III>IV



Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego

Zawartość całkowita (udział procentowy) daje uszeregowanie:
Pb>Zn>Ni>Cr >Cu>Cd

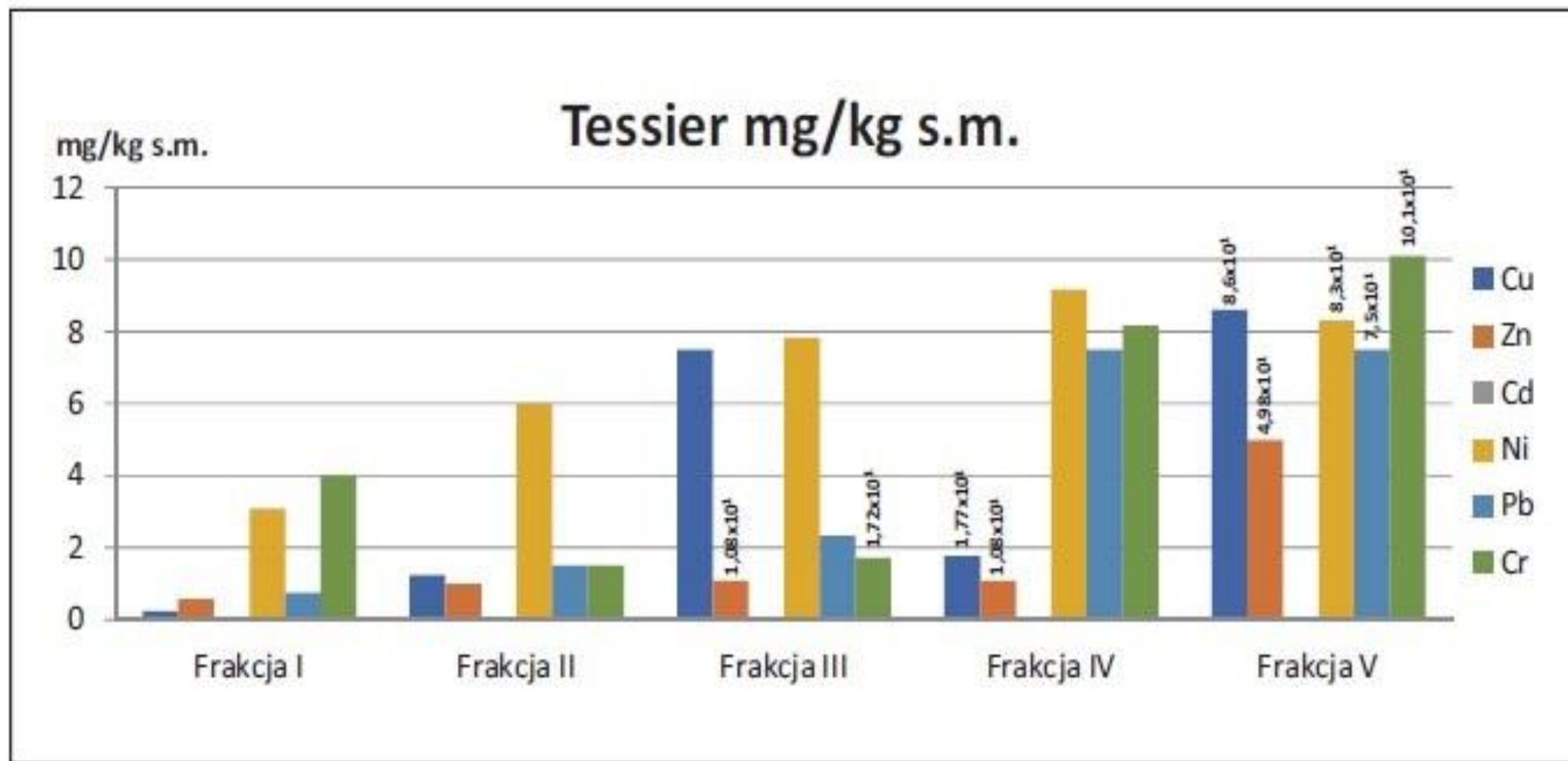
Popioły z węgla kamiennego

Pięć (**Cu, Zn, Ni, Pb, Cr**) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości wiązane były przez krzemiany (**frakcja V – rezydualna**):

- **Pb – 116,0 mg/kg s.m. – 96,27%,**
- **Zn – 164,4 mg/kg s.m. – 85,81%,**
- **Ni – 68,20 mg/kg s.m. – 84,68%,**
- **Cr – 88,30 mg/kg s.m. – 76,0%),**
- **Cu – 70,20 mg/kg s.m. – 74,32%,**
- **Cd przez materię organiczną (frakcja IV – 1,0 mg/kg s.m. – 35,46).**
- **co % daje uszeregowanie Pb>Zn>Ni>Cr>Cu>Cdnatomiast.....**
- **wg zawartości całkowitej Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd**

Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach w popiołach z węgla kamiennego wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

- **Cd** związany był głównie z materią organiczną (frakcja IV – 35,46%), pozostałością mineralną (frakcja V -19 mg/kg s.m.), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 17,73%), z węglanami (frakcja II – 15,60%), w połączeniach jonowymiennych (frakcja I – 13,48%),
(IV>V>III>II>I)
- **Pb** z pozostałością mineralną (frakcja V – 96,27%)



Zawartość wybranych metali ciężkich **jako suma ładunków frakcji I–V**, – w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera **w popiołach z węgla brunatnego daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Pb>Zn>Cd**

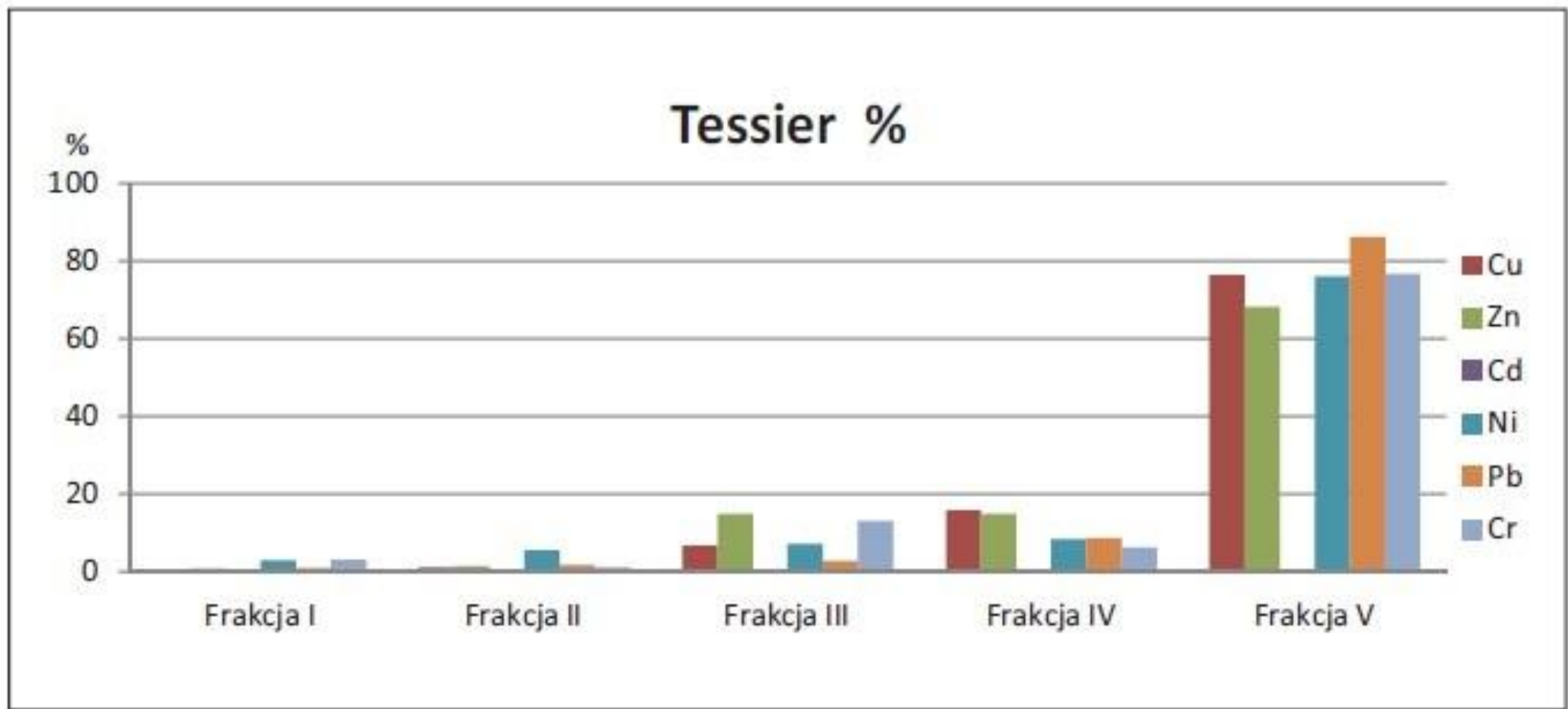
Zawartość całkowita metali jako suma ładunków
frakcji I-V,
– Popioły z węgla brunatnego

- Cr (131,8 mg/kg s.m.)
- Cu (112,7 mg/kg s.m.),
- Ni (109,1 mg/kg s.m.),
- Pb (87,08 mg/kg s.m.),
- Zn (73,07 mg/kg s.m.),
- a najmniej Cd (poniżej granicy oznaczalności metody),

co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Pb>Zn>Cd

Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna popiołów z węgla brunatnego wg metody Tessiera

- **Cr** dominuje we frakcji V (w pozostałości mineralnej – 101,0 mg/kg s.m.), kolejno: we frakcji IV (w powiązaniach organicznych -8,1 mg/kg s.m.), we frakcji I (związany wymienne – 4,0 mg/kg s.m.), we frakcji III (w powiązaniach z tlenkami żelaza i manganu – 17,17 mg/kg s.m.) i we frakcji II (w powiązaniu z węglanami – 1,8 mg/kg s.m.) kolejno:
V,IV,I,III,II
- **Ni** we frakcji II (w powiązaniu z węglanami – 6,0 mg/kg s.m.), kolejno we frakcji **II,V,III,II i I**
- **Cu** we frakcji IV (w powiązaniach organicznych – 17,67 mg/kg s.m.),
IV,V,III,II,I
- **Pb** **IV=V, III,II,I**
- **Zn** **V,IV,II,II,I.**



Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego

Zawartość całkowita (udział procentowy) daje uszeregowanie Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Cd

Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metody Tessiera

Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach

– Popioły z węgla brunatnego

- **Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, tj. pięć z spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w popiołach z węgla brunatnego w największej ilości związane były z krzemianami – frakcja V:**
- **Pb – 75,0 mg/kg s.m. – 86,13%),**
- **Ni – 83,0 mg/kg s.m. – 76,09%,**
- **Cr – 101,0 mg/kg s.m. – 76,61%),**
- **Cu – 86,0 mg/kg s.m. – 76,33%,**
- **Zn – 49,83 mg/kg s.m. – 68,19%,**
- **natomiast Cd (w każdej frakcji) oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody.**
- **co daje uszeregowanie Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Cd**

Różnice i podobieństwa

Popioły z węgla kamiennego

- ❑ **Zawartość całkowita metali, jako suma ładunków frakcji I-V,**
daje uszeregowanie: **Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd**
- ❑ **Zawartość całkowita metali jako udział procentowy frakcji I-V,**
daje uszeregowanie: **Pb>Zn>Ni>Cr >Cu>Cd**

Popioły z węgla brunatnego

- **Zawartość całkowita metali jako suma ładunków frakcji I-V,** daje uszeregowanie: **Cr>Cu>Ni>Pb>Zn>Cd**
- **Zawartość całkowita metali jako udział procentowy frakcji I-V,** daje uszeregowanie: **Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Cd**

Różnice i podobieństwa

Zawartość całkowita metali jako suma frakcji I-V

☐ w popiołach z węgla kamiennego

daje uszeregowanie: **Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd**

☐ w popiołach z węgla brunatnego

daje uszeregowanie: **Cr>Cu>Ni>Pb>Zn>Cd**

Zawartość całkowita metali jako udział procentowy frakcji I-V,

☐ w popiołach z węgla kamiennego

daje uszeregowanie: **Pb>Zn>Ni>Cr >Cu>Cd**

☐ w popiołach z węgla brunatnego

daje uszeregowanie: **_Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Cd**

Podsumowanie

Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wskazuje, że pięć

Cu, Zn, Ni, Pb, Cr spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w popiołach z węgla brunatnego, podobnie jak w popiołach z węgla kamiennego, w największej ilości związane były z krzemianami a tylko Cd (w każdej frakcji) oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody.

W tej sytuacji zagrożenie dla środowiska przy przyrodniczym wykorzystaniu obu analizowanych grup popiołów będzie zależne od odczynu podłoża, na którym je stosujemy. Gleby Polski to w ok. 75% gleby lekkie o niskim odczynie stąd należy zawsze zwracać uwagę na dostępność metali dla środowiska glebowo-gruntowo-wodnego.



Literatura

- **Rosik-Dulewska Cz. Sekwencyjna ekstrakcja wybranych grup odpadów według stosowanych obecnie metodyk. Wyd. IPIŚ PAN Zabrze 2023 ss.301 PL ISSN 0208-4112 ISBN 978-83-60877-27-2**

Institut of Environmental Engineering Polish Academy of Sciences

***ul. Skłodowskiej-Curie 34,
41-819 Zabrze,
tel. 48 32 2717040***

czeslawa.dulewska@ipispan.edu.pl
www.ipis.pan.pl