



POTENCIALIAI TOKSIŠKŲ ELEMENTŲ IŠPLOVIMO IŠ PIROLIZĖS BŪDU APDIRBTŲ MEDINIŲ PABĖGIŲ VERTINIMAS

Luiza USEVIČIŪTĖ¹, Edita BALTRĖNAITĖ²

¹*Aplinkos apsaugos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas*

²*Aplinkos apsaugos institutas, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, Vilnius, Lietuva*

El. paštas: ¹luiza.useviciute@stud.vgtu.lt; ²edita.baltrenaite@vgtu.lt

Santrauka. Medienos produktai, paveikti medienos konservantais, kelia visuomenės susirūpinimą dėl galimo toksiško pavojaus tiek ekosistemoms, tiek žmonių sveikatai. Darbo tikslas – įvertinti, ar galima pirolizės būdu tam tikras problemiška užterštas medienos atliekas – šiuo atveju pabėgius – perdirbti į pirogeninį karbonatingą produktą su mažesne užtaršos aplinkai rizika. Pagaminti du pirogeninio produkto tipai iš pabėgių (PSB450 ir PSB700) bei nustatytos jų fizinės ir cheminės savybės. Pirolizės temperatūros – 450 °C ir 700 °C, trukmė – 2 val. Pabėgių pirogeninio produkto Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb išplovimui įvertinti buvo naudojamas vienakryptės srovės išplovimo testas, kuris yra tinkamas įvertinti įvairių atliekų išplovimo charakteristikas ir galimą teršalų patekimą į aplinką. Nustatyta, kad abu pirogeninio produkto tipai atitiko aukščiausios kokybės bioanglies kriterijus pagal visus šešis elementus, išskyrus PSB700 tipą, kuris pagal Ni atitiko pagrindinės bioanglies kokybės kriterijus. Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb išsiplovę kiekiai iš tirtų pabėgių bioanglies tipų buvo nežymūs. Jų išsiplovę kiekiai, lyginant su pradiniais elementų kiekiais, siekė nuo 0,07 % iki 11,28 %.

Reikšminiai žodžiai: mediniai pabėgiai, išplovimo testas, pirogeninis produktas, pirolizė, potencialiai toksiški elementai.

Įvadas

Anksčiau buvo manoma, kad geležinkelių transportas yra kur kas mažiau žalingas aplinkai nei automobilių transportas. Tačiau dėl savo specifiškumo geležinkeliai sukelia tipišką užtaršą organiniais ir neorganiniais teršalais (Malawska, Wilkomirski 2001), kuriuos išskiria tepamoji alyva ir kondensatorių skysčiai, naftos, metalų rūdos, trąšų ir kitų produktų pervežimas. Geležinkeliams būdingi trys pagrindiniai teršalų tipai: poliaromatiniai angliavandeniai (PAA), potencialiai toksiški elementai (PTE) ir chloro organiniai bifenilai (POT). PAA ir kitų angliavandenių emisijos į aplinką sietinos su mediniais pabėgiais ir transporto mechanizmuose naudojamais tepalais. Šie junginiai reikalauja ypatingo dėmesio dėl jų stipraus ir chroniško toksiškumo, karcinogeninio ir mutageninio poveikio bei jų stabilumo. Kita teršalų grupė – PTE. Dideli cheminių junginių kiekiai aplinkoje (ore, dirvožemyje ir vandenyje) turi poveikį žmogui ir natūralioms sistemoms (Pundytė *et al.* 2011). Dėl savo cheminių savybių PTE gali būti pernešami iš dirvožemio į kitus ekosistemos komponentus, tokius kaip kad požeminis vanduo, durpės ar pasėliai. Esant didelėms koncentracijoms, PTE gali būti fitotoksiški ir sukelti sulėtėjusį medžių augimą ar net jų žūtį (Vaitkutė *et al.*

2010). Vėliau jie gali paveikti žmogaus sveikatą per vandenį ir mitybos grandines. Priklausomai nuo elemento toksiškumo, jo bioprieinamumas yra kur kas svarbesnis nei jo bendroji koncentracija (Mancinelli *et al.* 2015). Kadangi dar iki šiol nėra įmanoma įvertinti išsiskiriančių junginių poveikio, todėl yra svarbu ištirti daugelio kritinių teršalų išsiplovimo riziką iš geležinkelio pabėgių ir infrastruktūros.

PTE yra vieni iš dažniausiai aptinkamų ir plačiai tyrinėtų cheminių elementų, kurie teršia aplinką. Svarbu pabrėžti, kad PTE, kurie išsiskiria į aplinką dėl transporto sistemos (įtraukiant ir geležinkelius), yra vienas iš svarbiausių elementų patekimo į aplinką šaltinių. PTE emisijos geležinkelių teritorijose kyla dėl kuro deginimo, konstrukcijų dilimo ir krovinių nutekėjimo bei išsiplovimo nuo bėgių, ratų, stabdžių bei antžeminės traukos. Tyrimai, kurių tikslas yra charakterizuoti geležinkelių sukeltą taršą PTE, daugiausiai dėmesio skiria dalelių emisijoms į aplinką (ypač į atmosferą), dirvožemio ir PTE akumuliaciją augaluose (Wilkomirski *et al.* 2012).

Pastaraisiais metais stebimas betoninių geležinkelių pabėgių naudojimo geležinkelių modernizacijos procese didėjimas. Tai kelia reikšmingą medinių geležinkelių pabėgių, kaip atliekų, kurios turėtų būti tinkamai tvarkomos,

susidarymo didėjimą. Šiuo metu suskaičiuota daugiau nei 2,5 mlrd. medinių pabėgių, kurie yra įrengti geležinkelių trasose visame pasaulyje (Ghorbani, Erden 2013). Vien Šveicarijoje kiekvienais metais pašalinama daugiau nei 346000 pasibaigusio gyvavimo ciklo geležinkelių pabėgių (Mayer *et al.* 2010). Kadangi šios atliekos yra klasifikuojamos kaip pavojingos (Klimecka-Tatar 2015), jų šalinimas ir laikymas kelia ypatingą geležinkelių infrastruktūros valdymo problemą. Šią situaciją lėmė du pagrindiniai teršalų šaltiniai: kreozotas, anglies deguto šalutinis produktas, turintis kancerogeninių junginių, naudojamų apdirbti ir išlaikyti medieną, bei metalinių junginių purškimas ant geležinkelio.

Impregnuoti mediniai pabėgiai buvo naudojami daugybę metų kaip geležinkelių trąsų konstrukcijų medžiaga (Kukulka-Zajac *et al.* 2014). Didžiąja dalimi tokių pasirinkimą lėmė jų mažas jautrumas oro sąlygų pokyčiams (pvz., temperatūrai, drėgnumui, UV radiacijai ir biologinėms sąlygoms) bei ekonominės priežastys (aukšta didelio geležinkelių medinių pabėgių kiekio pakeitimo kitais pabėgiais kaina). Mediena veikiama tam tikrų chemikalų impregnacijos procedūra tam, kad būtų galima padidinti jos ilgaamžiškumą, apsaugoti nuo žalingų oro sąlygų, biologinės korozijos. Plačiausiai naudojama vakuuminė ir slėginė pabėgių impregnacija kreozoto alyva. Kreozoto alyva yra PAA mišinys (įtraukiant naftaleną, antraceną, fenantreną ir krizeną), kurį sudaro nuo 80 iki 90 % baziniai ir rūgštiniai komponentai – krezolis, fenolis arba pireno ir kitų metilo dariniai. Remiantis Europos Parlamento reglamentu (Nr. 528/2012), kreozotas, naudojamas geležinkelio pabėgių impregnacijai, yra laikomas kaip kancerogenas, o kai kurie PAA yra ilgai išliekantys, bioakumuliatyvūs ir toksiški (Kukulka-Zajac *et al.* 2014).

Medienos atliekos, įtraukiant geležinkelių pabėgius, impregnuotus alyva, sudaryta iš PAA, laikomos pavojingomis atliekomis dėl potencialios rizikos, kurią kelia reikšmingi stipriai toksiškų ir kancerogeninių aromatinių junginių lygiai. Šie junginiai yra ypač pavojingi tiek aplinkai, tiek žmogaus sveikatai. Vien tik 2010 m. oro tarša sukėlė 420000 pirmalaikių žmonių mirčių Europos Sąjungoje (Baltrėnas *et al.* 2016). Remiantis dabartiniais ES įstatymais, geležinkelių pabėgių atliekos yra klasifikuojamos kaip pavojingos atliekos ir todėl jos reikalauja specialios priežiūros bei registracijos (Kukulka-Zajac *et al.* 2014). Aplinkosauginiai įstatymai yra efektyvus įrankis vystant aplinkosauginių medžiagų rinką (Baltrėnaitė *et al.* 2017).

Mediena iš impregnuotų pabėgių negali būti naudojama bet kokio pastato ar vietovės viduje, kuriame gali įvykti kontaktas su žmogaus oda, įraukiant parkus ir sodus,

rekreacines vietas ir ypač vaikų žaidimų aikšteles (Brozda, Selejda 2015). Vienas iš medinių pabėgių problemos sprendimo būdų galėtų būti jų laikymas specialiose vietose, skirtose pavojingoms atliekoms. Kita vertus, tai yra aplinkai nekenksmingiausias metodas. Kitas sprendimo būdas – atsikratymas deginant arba tiek biologinis, tiek cheminis apdorojimas (Holewa *et al.* 2008). Šiuo metu vienas iš metodų, naudojamų geležinkelių pabėgių atsikratymui – jų laikymas atliekų atsikratymo vietose. Kitas plačiai paplitęs metodas yra deginimas (Kukulka-Zajac *et al.* 2014). Panaudoti geležinkelių pabėgiai taip pat yra naudojami soduose, kaip architektūros detalė (tiesiant soduose takelius, kelius, jungiančius bendrą važiuojamąjį kelią su namu ar statant tvoras). Tokių atliekų biologinis arba cheminis apdorojimas taip pat galimas. Beveik visi šiuo metu kreozotu paveikti mediniai pabėgiai yra deginami specialiose deginimo įrenginiuose su šilumos išsaugojimu. 2010 m. daugiau nei 250 000 t. medinių pabėgių buvo parduota jų sudeginimui, apie 25 000 t. pabėgių buvo pakartotinai panaudota bei apie 5 000 t. pabėgių buvo pakartotinai panaudota geležinkelių linijose (SUWOS 2013). Remiantis ES įstatymais yra galimybė pakartotinai panaudoti geležinkelių pabėgius, jei galima įrodyti atliktais pagrindiniais tyrimais, kad tokios atliekos nėra pavojingos. Šių sąlygų išpildymas įgalina geležinkelių pabėgių pakartotiną panaudojimą remiantis galiojančiais teisiniais reglamentais ir ekonominiu pateisinimu.

Geležinkelių transportas turi galimybę atlikti pagrindinį vaidmenį tvaraus transporto sistemoje siūlant veiksmingas keleivių bei prekių pervežimo paslaugas ir esant mažam poveikiui aplinkai. Aplinkai palankaus ir efektyvaus geležinkelių transporto plėtojimas yra vienas iš pagrindinių Europos politikos objektų (ERRAC Roadmap 2012). Geležinkelių transporto poveikis aplinkai vyksta per visą transporto priemonių gyvavimo ciklą: nuo gamybos, kasdienio veikimo iki galutinio atsikratymo. Nors geležinkeliai yra energiška efektyviausias bei „žaliausias“ keliavimo būdas, vis dar yra poreikis tyrimų, besigilinančių į energijos efektyvumo gerinimą bei geležinkelių ekologišką dizainą gerinant bei didinant geležinkelių darbą. Tapimas „žalesniais“ reiškia, kad reikia įvertinti visą geležinkelių gyvavimo ciklą ir ypatingai pašalinti medžiagas, kurios turi neigiamą poveikį aplinkai. Šias priemones turėtų sudaryti uždaro ciklo atliekų tvarkymo sistema esant aukštam atliekų perdirbimo lygiui, sprendžiant istorinio dabartinės infrastruktūros palikimo problemas (pvz.: kreozotu paveikti pabėgiai), skatinant „žalesnį“ žemės naudojimą, mažinant taršą iš geležinkelio šaltinių (pvz.: cheminis augalijos poveikis) bei mažinant elektromagnetinių bangų emisijas.

Pirogeninis karbonatingas produktas yra organinės biomasės, kuri yra skaidoma terminiu būdu, esant ribotoms deguonies sąlygoms bei pirolizės temperatūroms tarp 350 ir 700 °C, galutinis produktas (Komkienė, Baltrėnaitė 2016). Kaip pradinė žaliava tokio produkto gamybai naudojamos celiuliozės turinčios žemės ir miškų ūkio atliekos (augalų ir medienos atliekos, durpės, galvijų mėšlas ir kt.). Pirogeninis karbonatingas produktas yra savaimė atsinaujinanti medžiaga, nišskirianti į aplinką emisijų. Pirogeninio karbonatingo produkto fizinės ir cheminės savybės, taip pat kaip ir porų pasiskirstymas, priklauso nuo pradinės žaliavos bei gamybos sąlygų (Baltrėnas *et al.* 2015).

Straipsnio tikslas – įvertinti PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) iššiplovimą iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų, pagamintų dvejose temperatūrose – 450 °C ir 700 °C.

Metodika

Pušies medienos pabėgių žaliava pirogeninio produkto gamybai buvo surinkta iš Vilniaus geležinkelio stoties, esančios pačiame mieste (1 pav.). Mėginiai susmulkinti iki mažesnių atraižų (2 pav.). Iš viso pabėgių pirogeninio produkto gamybai panaudota 4 kg pabėgių medienos. Medienos pirolizė buvo vykdoma mufelinėje krosnyje 450 °C ir 700 °C temperatūroje 2 valandas. Iš viso pagaminti 2 pirogeninio produkto tipai (PSB450 (3 pav.) ir PSB700). Po to buvo vertinamos šios pirogeninio produkto tipų savybės: produktyvumas, peleningumas, piltinis tankis, pH, organinė anglis, PTE koncentracija ir katijonų mainų geba.

PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) mobilumo medinių pabėgių pirogeniniame produkte (PSB450 ir PSB700) analizė buvo atliekama naudojantis išplovimo tyrimu, perkoliuojant atliekas vienakrypte srove (LST CEN/TS 14405). Išplovimo tyrimas buvo atliekamas naudojantis 5



1 pav. Pušies medienos pabėgių žaliava, surinkta iš Vilniaus geležinkelio stoties

diametro kolonėlėmis. Atlikimo priemonės (kolonėlės, kurios pripildytos bioanglies, filtrai, žarnelės, buteliukai ir kt.) praplaunami distiliuotu vandeniu. Tuščia kolonėlė pasverama 1 g tikslumu. Sumontuojama sekcijos apačia, įrengiant filtruojamąją plokštelę ir filtrą kolonėlėje (Pečkytė, Baltrėnaitė 2015). Po to kolonėlė pripildoma smulkinto pabėgių pirogeninio produkto. Kolonėlė pripildoma gerai susmulkintos medžiagos ir pasverama 1 g tikslumu.



2 pav. Pušies medienos pabėgių žaliava



3 pav. Pabėgių pirogeninis karbonatingas produktas, pagamintas 450 °C temperatūroje

Kai kolonėlė pripildoma pirogeninio produkto, ji prisotinama vandeniu naudojant hidrostatinį spaudimą. Įsotinimas sustabdomas, kuomet kolonėlė su mėginiu visiškai prisotinama. Proceso pusiausvyrai įgyti kolonėlė su prisotintu pirogeniniu produktu paliekama mažiausiai dviems dienoms. Po 2 dienų sistema iki galo subalansuojama ir paruošiamas hidrostatinis slėgis. Nustatomas 15±2 cm tekėjimo greitis per tuščią kolonėlę per dieną.

Tam, kad būtų galima kontroliuoti išplovimo procesą, surenkamas pirmasis eliuato mėginys. Įvertinamas eliuato pH. Nutekėjimo žarnelė prijungiama prie eliuato surinkimo butelio. Paleidžiama hidrostatinio slėgio ir

eliuato mėginių surinkimo sistema. Pirmasis eliuatas (praėjęs per kolonėlę su užpildu) paaimamas, kuomet eliuato tūris pasiekia: $(0,1 \pm 0,02) \times$ tyrimo porcijos masė ($m_0 = (m \times w_{dr})/100, \%$). Antrasis eliuato mėginys surenkamas butelyje. Remiantis skirtingais frakcijų tūriais surenkami visi septyni eliuatai ir įvertinamas pH.

Kiekvieno eliuato surinkimo metu įvertinamas laikas, tūris, pH ir skysčių bei kietos medžiagos (L/S) santykis. Po surinkimo kiekvienam surinktam eliuatui atliekama cheminė analizė. PTE (Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu) koncentracija eliuatuose įvertinama naudojantis atominiu absorbcijos spektrofotometru.

Rezultatai ir jų analizė

Medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto fizinių ir cheminių savybių įvertinimas

Šiame darbe pušies medienos pabėgių pirogeninio produkto mėginių išeiga sumažėjo 21,64 %–11,81 %, kuomet pirolizės temperatūra didėjo nuo 450 iki 700 °C (1 lentelė). Panaši pirogeninio produkto išeigos priklausomybė nuo didėjančios pirolizės temperatūros tendencija buvo gauta ir Gai *et al.* (2014) tyrime, kai kviečių, kukurūzų šiaudų ir žemės riešutų kevalų bioanglies mėginių išeiga sumažėjo nuo 32,4 % iki 22,8 % pirolizės temperatūrai didėjant nuo 400 iki 700 °C. Tai lėmė didesnis lakiųjų junginių praradimas esant aukštesnėms pirolizės temperatūroms (Novak *et al.* 2009). Apibendrinant galima teigti, kad žema pirolizės temperatūra lemia didesnę pirogeninio produkto išeigą ir labiau praturtintą lakiisiais junginiais kompoziciją nei lyginant su aukštomis pirolizės temperatūromis (Jindo *et al.* 2014).

Pelenai, mineralinė medžiaga, kito nuo 26,95 % iki 30,91 % pušinių pabėgių pirogeninio produkto tipų atveju ir didėjo kartu su didėjančia pirolizės temperatūra. Panašų pirogeninio produkto tipų peleningumo didėjimo nuo pirolizės temperatūros rezultatą gavo ir Mukherjee *et al.* (2010), kuomet buvo pirolizuota ąžuolo (*Quercus lobata*), pušies (*Pinus toeda*) medienos ir ganyklų žolės (*Tripsacum floridanum*) biomasė 400 ir 650 °C temperatūroje. Bioanglies peleningumas buvo didesnis esant aukštesnei pirolizės temperatūrai daugiausiai dėl didėjančios mine-

ralų ir organinių degimo atliekų koncentracijos (Cao, Harris 2010). Pirogeninio produkto peleningumo didėjimo didėjant pirolizės temperatūrai tendencija yra panaši skirtinguose pirogeninio produkto tipuose, pagamintuose tiek iš pušies medienos, tiek ir iš gyvulių mėšlo (Chen *et al.* 2008).

Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju pH didėjo nuo 6,63 iki 7,87 didėjant pirolizės temperatūrai. pH vertė didėjo didėjant pirolizės temperatūrai veikiausiai dėl santykinų nepirolizuotų neorganinių elementų koncentracijų, kurios jau būna pradinėje žaliavoje (Novak *et al.* 2009).

Bendras anglies kiekis visuose pirogeninio produkto tipuose didėjo didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C). Bendras anglies kiekis pušies medienos pabėgių atveju didėjo nuo 80,92 iki 89,91 %. Visi pirogeninio produkto tipai atitinka Europos bioanglies sertifikato standartus dėl bendrojo anglies kiekio – tai yra viršija daugiau nei 50 % Ctot. Visi pirogeninio produkto tipai atitinka kriterijų, kad pirolizuotų anglies tipų bendras anglies kiekis kinta nuo 5 % iki 95 %, priklausomai nuo naudojamos temperatūros ir proceso temperatūros.

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad didėjant pirolizės temperatūrai (450–700 °C) pabėgių pirogeninio produkto katijonų mainų geba (KMG) mažėjo (atitinkamai 0,77–0,11 cmol/kg). Ši pirogeninio produkto KMG kitimo tendencija, priklausomai nuo pirolizės temperatūros, sutampa su kitu tyrimu (Gai *et al.* 2014), kuriame KMG kitimo kartu su pirolizės temperatūra tendencija buvo panaši visiems bioanglies tipams, pagamintiems iš visų žaliavų (kviečių, kukurūzų šiaudų, žemės riešutų kevalų). Visi bioanglies tipai, pirolizuoti 400 °C ir 500 °C temperatūroje, turėjo didesnę KMG, nei tie, kurie buvo pagaminti 600 °C ir 700 °C temperatūroje (Gai *et al.* 2014).

Remiantis Europos bioanglies sertifikatu, turėtų būti išlaikomos bioanglies ribinės vertės dėl potencialiai toksiškų elementų kiekių. Maksimalias vertes PTE – pagrindinės bioanglies kokybės lygiui – aprašo Vokietijos įstatymas dėl dirvožemio apsaugos (Bundes-Bodenschutzverordnung) ir aukščiausios kokybės lygiui – Šveicarijos

1 lentelė. Pušies medienos pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto fizinių-cheminių savybių įvertinimas (n = 3, vidurkis ± SN)

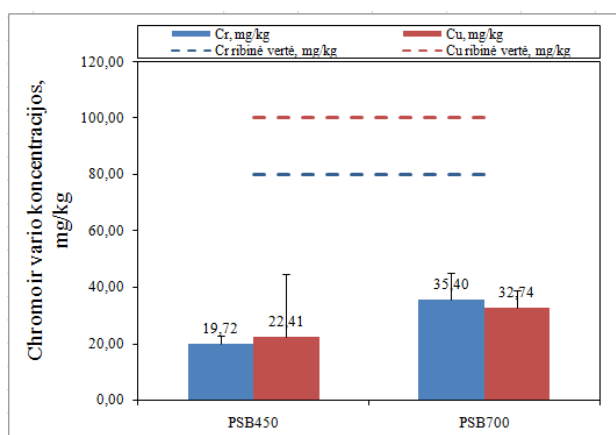
Pirogeninio produkto tipas	Pirolizės temperatūra, °C	Išeiga, %	Peleningumas, %	Piltinis tankis, g/cm ³	pH vertė	Bendroji organinė anglis C, %	Katijonų mainų geba, cmol/kg
Pušiniai pabėgiai	450	21,64±1,12	23,84±1,09	0,19±0,004	6,63±0,99	80,92±0,93	0,77±0,30
Pušiniai pabėgiai	700	11,81±1,94	23,97±2,04	0,15±0,003	7,87±0,13	89,91±0,86	0,11±0,09

cheminių medžiagų rizikos mažinimo įstatymas. Atitinkamos ribinės vertės siejasi su bioanglies bendra sausąja mase (SM):

Pagrindinė kokybė: Pb < 150 mg/kg (SM); Cd < 1,5 mg/kg SM; Cu < 100 mg/kg SM; Ni < 50 mg/kg SM; Zn < 400 mg/kg SM; Cr < 90 mg/kg SM;

Aukščiausia kokybė: Pb < 120 mg/kg SM; Cd < 1 mg/kg SM; Cu < 100 mg/kg SM; Ni < 30 mg/kg SM; Zn < 400 mg/kg SM; Cr < 80 mg/kg SM;

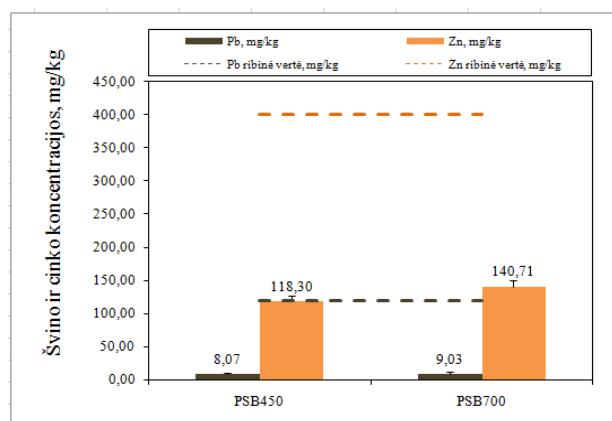
Cu koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 31,6 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Cu koncentracija siekė 22,41 mg/kg SM ir 32,74 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visų pirogeninio produkto tipų koncentracijos buvo daugiau nei 3 kartus žemesnės už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą variui (Cu < 100 mg/kg). Cr koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 44,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame pirogeniniame produkte. Medinių pabėgių produkto atveju Cr koncentracija siekė 19,72 mg/kg SM ir 35,4 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipai buvo daugiau nei 2 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą chromui (Cr < 80 mg/kg) (4 pav.).



4 pav. Vario ir chromo koncentracijos (vidurkis±SD (3,14–22,17)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipuose (PSB450 ir PSB700)

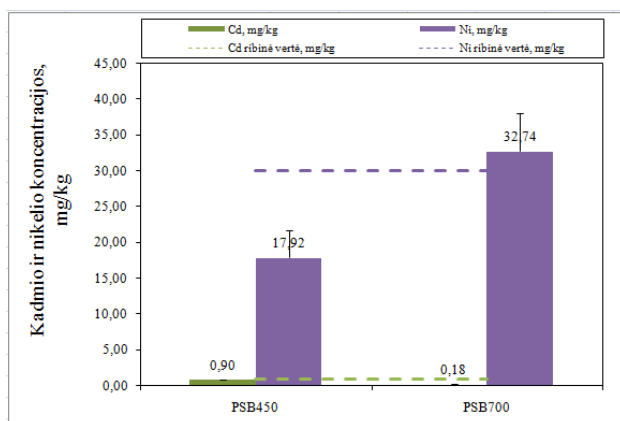
Pb koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo nežymiai (10,7 %) žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame pirogeniniame produkte. Me-

dinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Pb koncentracija siekė 8,07 mg/kg SM ir 9,03 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi pirogeninio produkto tipai buvo daugiau nei 8 kartus žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą švinui (Pb < 120 mg/kg). Zn koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 16,0 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Zn koncentracija siekė 1118,3 mg/kg SM ir 140,71 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi medinių pabėgių pirogeninio produkto tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą cinkui (Zn < 400 mg/kg) (5 pav.).



5 pav. Švino ir cinko koncentracijos (vidurkis±SD (3,09–9,3)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipuose (PSB450 ir PSB700)

Cd koncentracija medinių pabėgių pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 80 % aukštesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Cd koncentracija siekė 0,9 mg/kg SM ir 0,18 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Visi produkto tipai buvo žemesni už aukščiausios kokybės bioanglies ribinę vertę, skirtą kadmiumui (Cd < 1,00 mg/kg). Ni koncentracija pirogeniniame produkte, pagamintame 450 °C temperatūroje, buvo 45,3 % žemesnė nei iš tos pačios žaliavos 700 °C temperatūroje pagamintame produkte. Medinių pabėgių pirogeninio produkto atveju Ni koncentracija siekė 17,92 mg/kg SM ir 32,74 mg/kg SM (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Vienas produkto tipas (450 °C temp. pušinių pabėgių) atitiko aukščiausią bioanglies kokybę (Ni < 30 mg/kg), o kitas (700 °C temp. pušinių pabėgių) atitiko pagrindinę bioanglies kokybę (Ni < 50 mg/kg) (6 pav.).



6 pav. Kadmio ir nikelio koncentracijos (vidurkis \pm SD (0,05–5,36)) 2 medinių pabėgių pirogeninio produkto tipouose (PSB450 ir PSB700)

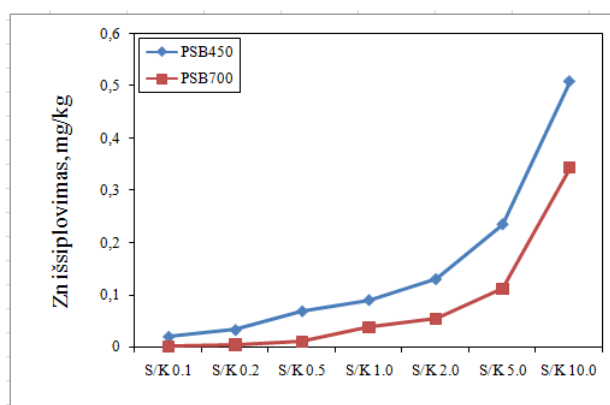
Apibendrinant, abu pabėgių pirogeninio produkto tipai pagal šešis PTE (Cu, Cr, Pb, Zn, Cd ir Ni) atitiko aukščiausios bioanglies kokybės vertę, išskyrus atvejį, kai pagal nikelį vienas pabėgių pirogeninės medžiagos tipas (PSB700) atitiko bioanglies pagrindinę vertę.

Išplovimo tyrimas

Perkoliavimo vienkrypte srove išplovimo tyrimas skirtas įvertinti teršalų iš atliekų išsiplovimui esant specifinėms sąlygoms. Metodas įvertina cheminių, fizinių, mechaninių ir biologinių parametrų įtaką neorganinių medžiagų išsiplovimui iš atliekinių medžiagų. Šiame tyrime buvo analizuojamas potencialiai toksiškų elementų (PTE) išsiplovimas iš dviejų pirogeninio produkto tipų, pagamintų iš medinių pabėgių esant dviem skirtingoms temperatūroms (450 °C ir 700 °C). Tikslas – įvertinti skirtingų bioprieinamų elementų išsiplovimo mastus lyginant su pradiniu elementų kiekiu, esančiu abiejuose medinių pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipouose.

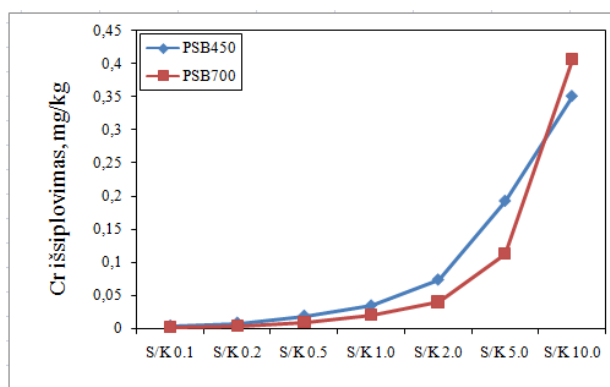
Cinko atveju iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB450), pagaminto 450 °C temperatūroje, išsiplovė 48,23 % didesnis Zn kiekis nei lyginant su 700 °C temperatūroje pagamintu pirogeniniu produktu (PSB700) (7 pav.). Lyginant su pradiniu cinko kiekiu kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,43 % ir 0,24 % atitinkamai iš PSB450 ir PSB700 tipų. Išsiplovusios cinko koncentracijos siekė 0,51 mg/kg ir 0,34 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio produkto tipouose yra labai žemi.

Tuo tarpu chromo atveju jo išsiplovimas iš šių dviejų pabėgių pirogeninio produkto tipų buvo panašus ir nežymiai (13,63 %) didesniu Cr išsiplovimu pasižymėjo



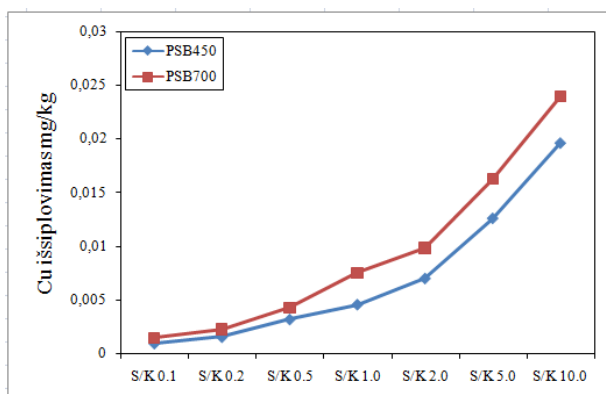
7 pav. Išplaunamas cinko kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

PSB700 tipas (8 pav.). Lyginant su pradiniu chromo kiekiu pirogeninio produkto tipų kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė tik 1,78 % ir 1,15 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios chromo koncentracijos siekė 0,35 mg/kg ir 0,41 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipouose taip pat yra žemi kaip ir cinko atveju.



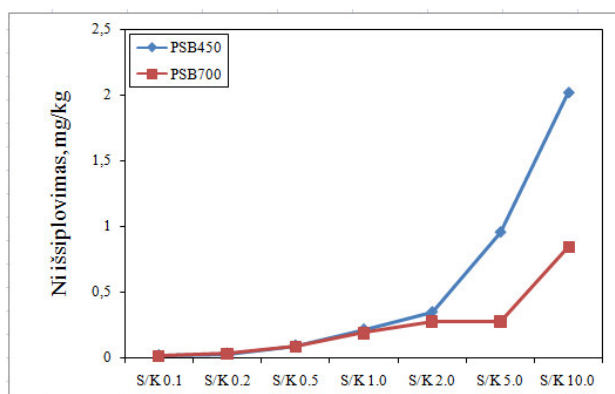
8 pav. Išplaunamas chromo kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

Nikelio išsiplovimas iš pabėgių pirogeninio produkto, pagaminto 450 °C temperatūroje, taip pat kaip ir cinko atveju buvo didesnis nei lyginant su jo išsiplovimu iš pirogeninio produkto, pagaminto 700 °C temperatūroje (9 pav.), kuris siekė 40,4 %. Išsiplovusios nikelio koncentracijos siekė 2,02 mg/kg ir 0,84 mg/kg atitinkamai PSB450 ir PSB700 atvejais. Lyginant su pradiniu nikelio kiekiu pabėgių pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė daugiausiai iš visų tirtųjų metalų – 11,28 % ir 2,57 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais.



9 pav. Išplaunamas nikelio kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

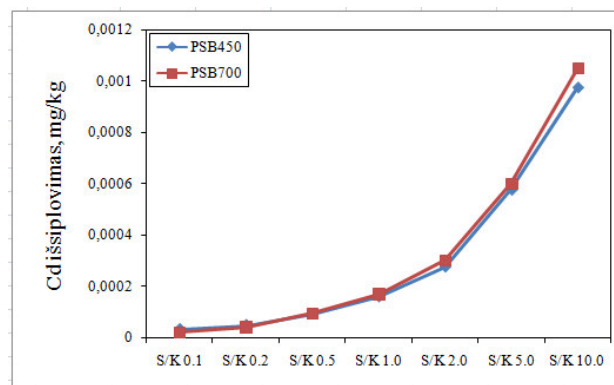
Vario atveju iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB700), pagaminto 700 °C temperatūroje, išsiplovė 18,12 % didesnis Cu kiekis nei lyginant su 450 °C temperatūroje pagamintu (PSB450) (10 pav.). Lyginant su pradinio vario kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,09 % ir 0,07 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios vario koncentracijos siekė 0,0196 mg/kg ir 0,0239 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



10 pav. Išplaunamas vario kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

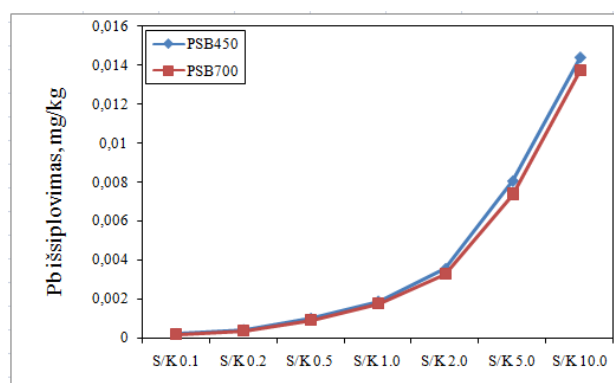
Kadmio atveju iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB700), pagaminto 700 °C temperatūroje, išsiplovė 6,98 % didesnis Cd kiekis nei lyginant su 450 °C temperatūroje pagamintu produktu (PSB450) (11 pav.). Lyginant su pradinio kadmio kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,11 % ir 0,59 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios kadmio koncentracijos siekė 0,00097 mg/kg ir 0,001 mg/kg (atitinkamai PSB450 ir PSB700). Tai rodo, kad šio metalo

bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



11 pav. Išplaunamas kadmio kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

Švino atveju iš pabėgių pirogeninio produkto (PSB450), pagaminto 450 °C temperatūroje, išsiplovė 4,77 % didesnis Cd kiekis nei lyginant su 700 °C temperatūroje pagamintu (PSB700) (12 pav.). Lyginant su pradinio švino kiekiu pirogeninio produkto kietojoje medžiagoje, jo išsiplovė vos 0,18 % ir 0,15 % atitinkamai PSB450 ir PSB700 tipų atvejais. Išsiplovusios švino koncentracijos siekė 0,01 mg/kg abiejų pirogeninio produkto tipų atvejais. Tai rodo, kad šio metalo bioprieinamų metalų lygiai šiuose dviejuose pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipuose yra labai žemi.



12 pav. Išplaunamas švino kiekis iš dviejų medinių pabėgių pirogeninio produkto tipų, pagamintų 450 °C ir 700 °C temperatūrose (n = 3)

Apibendrinant visų šešių tirtųjų PTE (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradinio elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,28 %. Todėl galima teigti, kad šių PTE atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, aplinkosauginiu požiūriu remiantis

dirvožemio apsaugos įstatymais rizikos aplinkos kokybei nekelia. Tarp skirtingų pirogeninio karbonatingo produkto tipų švaresniu Ni, Zn ir Pb atžvilgiu galima laikyti PSB700 tipą, kadangi šių trijų tirtųjų metalų išsiplovęs kiekis buvo iki 40,4 % (nikelio atveju) žemesnis nei lyginant su PSB450 tipu. Tuo tarpu švaresniu karbonatingu produktu Cr, Cu ir Cd atžvilgiu galima laikyti PSB450 tipą, kadangi šių trijų metalų išsiplovęs kiekis buvo iki 18,12 % (vario atveju) žemesnis nei lyginant su PSB700 tipu. Elementų išsiplovimas iš PSB450 pagal jų kiekį (mg/kg SM) rikiuojasi tokia tvarka: Ni(2,02) > Zn(0,51) > Cr(0,35) > Cu(0,0196) > Pb(0,01) > Cd(0,00097). Elementų išsiplovimas iš PSB700 pagal jų kiekį rikiuojasi tokia tvarka: Ni(0,84) > Cr(0,41) > Zn(0,34) > Cu(0,0239) > Pb(0,01) > Cd(0,001). Iš abiejų pirogeninio produkto tipų didžiausiu išsiplovimu pasižymi nikelis (0,84–2,02 mg/kg), o mažiausiu – kadmio (0,0009–0,0011 mg/kg).

Išvados

1. Didėjanti pirolizės temperatūra lėmė pirogeninio produkto, pagaminto tiek 450 °C temperatūroje (PSB450), tiek 700 °C temperatūroje (PSB700), pelningumo, pH ir bendro anglies kiekio didėjimą, kai tuo tarpu išėiga, piltinis tankis ir katijonų mainų geba mažėjo.

2. Abu pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipai pagal šešis PTE (Cu, Cr, Pb, Zn, Cd ir Ni) atitiko aukščiausios pirogeninio produkto kokybės vertę, išskyrus atvejį, kai pagal nikelį vienas pabėgių pirogeninio produkto tipas (PSB700) atitiko pirogeninio produkto pagrindinę vertę.

3. Visų šešių tirtųjų metalų (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd ir Pb) išsiplovę kiekiai iš dviejų pabėgių pirogeninio karbonatingo produkto tipų nėra žymūs. Jų išsiplovimas, lyginant su pradiniu elementų kiekiu pirogeninio produkto tipuose, siekia nuo 0,07 % iki 11,28 %. Todėl galima teigti, kad šių potencialiai toksiškų elementų bioprieinamų formų atžvilgiu pirogeninis produktas, pagamintas iš medinių pabėgių, remiantis dirvožemio apsaugos įstatymais, aplinkosauginiu požiūriu rizikos aplinkos kokybei nekelia.

4. Iš abiejų pirogeninio produkto tipų didžiausiu išsiplovimu pasižymi nikelis (0,84–2,02 mg/kg), o mažiausiu – kadmio (0,0009–0,0011 mg/kg).

5. Priklausomai nuo apdorojimo temperatūros, išplaunamas PTE kiekis (mg/kg SM) iš PSB450 mažėja tokia seka: Ni(2,02) > Zn(0,5) > Cr(0,35) > Cu(0,02) > Pb(0,01) > Cd(0,0009). Tuo tarpu išplaunamas PTE kiekis iš PSB700 mažėja tokia seka: Ni(0,84) > Cr(0,4) > Zn(0,34) > Cu(0,02) > Pb(0,01) > Cd(0,001). Taigi nežymiai didesni

PTE kiekiai išsiplovė iš žemesnėje temperatūroje (450 °C) pagaminto pirogeninio produkto.

Literatūra

- Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Bhatnagar, A.; Vilpo, T.; Selenius, M.; Koistinen, A.; Dahl, M.; Penttinen, O. 2017. A multicomponent approach to using waste-derived biochar in biofiltration: a case study based on dissimilar types of waste, *International Biodeterioration and Biodegradation Journal* 119: 565–576. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.056>
- Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Kleiza, J.; Švedienė, J. 2016. A biochar-based medium in the biofiltration system: removal efficiency, microorganism propagation and the medium penetration modeling, *Journal of Air and Waste Management Association* 66(7): 673–686. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1162227>
- Baltrėnas, P.; Baltrėnaitė, E.; Spudulis, E. 2015. Biochar from pine and birch morphology and pore structure change by treatment in biofilter, *Water, Air and Soil Pollution* 226(69): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2295-8>
- Brozda, K.; Seledak, J. 2015. The issue of wooden and concrete railway sleepers utilization, *Production Engineering Archives* 9(4): 35–37.
- Cao, X.; Harris, W. 2010. Properties of dairy–manure–derived biochar pertinent to its potential use in remediation, *Biore-source Technology* 101: 5222–5228. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.052>
- Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L. 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, *Environmental Science and Technology* 42: 5137–5143. <https://doi.org/10.1021/es8002684>
- ERRAC Roadmap. 2012. *The Greening of Surface Transport. Sustainable Design and procurement*. 4 p.
- Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (ES) Nr. 528/2012 2012 m. gegužės 22 d. dėl biocidinių produktų tiekimo rinkai ir jų naudojimo.
- Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; Ren, T.; Liu, H. 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate, *Plos one* 9: 12. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>
- Ghorbani, A.; Erden, S. 2013. Polymeric composite railway sleepers, in *International Symposium on Railway Systems Engineering*, 9–11 October, Karabuk, Turkey.
- Holewa, J.; Kusina, E.; Krasinska, A. 2008. Hydrocarbon pollution of railway sleepers and their waste classification, *Nafta-Gaz* 3.
- Jindo, K.; Mizumoto, H.; Sawada, Y.; Sanchez-Monedero, M. A.; Sonoki, T. 2014. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues, *Biogeosciences* 11: 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>
- Klimecka-Tatar, D. 2015. Safety restrictions in the logistics of dangerous and toxic substances, *Production Engineering Archives* 7(2): 45–48.
- Komkienė, J.; Baltrėnaitė, E. 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions (cadmium(II), copper(II), lead(II), zinc(II)) from aqueous phase, *International Journal of Environmental Science and Technology* 13(2): 471–482. <https://doi.org/10.1007/s13762-015-0873-3>

- Kukulka-Zajac, E.; Krol, A.; Krasinska-Oil, A. 2014. Legal aspects of waste railway sleepers management, *Chemik* 68(11): 979–982.
- LST CEN/TS 14405. *Documentation. Bibliographical references. Content, form and structure* [Dokumentai. Bibliografinės nuorodos. Turinys. Forma ir sandara]. 26 p.
- Malawska, M.; Wilkomirski, B. 2001. An analysis of soil and plant (*Taraxacum officinale*) contamination with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the area of the railway junction Iława Główna, Poland, *Water, Air and Soil Pollution* 127: 339–349. <https://doi.org/10.1023/A:1005236016074>
- Mancinelli, E.; Baltrėnaitė, E.; Baltrėnas, P.; Paliulis, D.; Passerini, G.; Almas, A. R. 2015. Trace metal concentration and speciation in storm water runoff on impervious surfaces, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 23(01): 15–27. <https://doi.org/10.3846/16486897.2014.936441>
- Mayer, I.; Ganne-Chedeville, C.; Ropp, J.; Arx, U.; Pichelin, F. 2010. Thermal decontamination of railway sleepers for recycling. Removal of creosote oil, in *World Conference on Timber Engineering*, 20–24 June 2010, Riva del Garda, Italy.
- Mukherjee, A.; Zimmerman, A. R.; Harris, W. 2010. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars, *Geoderma* 163: 247–255.
- Novak, J. M.; Lima, I.; Xing, B.; Gaskin, J. W.; Steiner, C.; Das, K. C.; Ahmedna, M.; Rehrh, D.; Watts, D. W.; Busscher, W. J.; Schomberg, H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand, *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 3: 2.
- Pečkytė, J.; Baltrėnaitė, E. 2015. Assessment of heavy metals leaching from (bio)char obtained from industrial sewage sludge, *Mokslas – Lietuvos ateitis* 7(4): 399–406.
- Pundyte, N.; Baltrėnaitė, E.; Pereira, P.; Paliulis, D. 2011. Anthropogenic effects on heavy metals and macronutrients accumulation in soils and wood of *Pinus sylvestris* L., *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 19: 34–43. <https://doi.org/10.3846/16486897.2011.557473>
- SUWOS. 2013. *Sustainable wooden railway sleepers*. International Union of Railways, 1–44.
- Vaitkutė, D.; Baltrėnaitė, E.; Booth, C. A.; Fullen, M. A. 2010. Does sewage sludge amendment to soil enhance the development of Silver birch and Scots pine?, *Hungarian Geographical bulletin* 59: 393–410.
- Wilkomirski, B.; Galera, H.; Staszewski, T.; Malawska, M. 2012. Railway tracks – habitat conditions, contamination, floristic settlement – a review, *Environment and Natural Resources Research* 2(1): 86–95. <https://doi.org/10.5539/enrr.v2n1p86>

ASSESSMENT OF POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS LEACHING FROM RAILWAY SLEEPERS PROCESSED BY PYROLYSIS

L. Usevičiūtė, E. Baltrėnaitė

Summary

Wooden products which are affected by wood conservants are of concern to society because of possible hazards to ecosystems and human health. The aim of this work is to assess the possibility to convert problematic wastes (in this case railway sleepers) into pyrogenic carbonaceous product with less risk to the environment. Two types of pyrogenic products were produced from railway sleepers (PSB450 and PSB700) and their physico-chemical properties were investigated. The pyrolysis temperatures were 450 °C and 700 °C and the production lasted for 2 hours for each type. To assess the leaching of potentially toxic elements (Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb) a one-way percolation test was chosen; this test is designed to investigate waste leaching characteristics and to determine possible constituents released to the environment. It was found that two types of pyrogenic products were of premium biochar quality for all six metals, except for PSB700 type which was of basic quality for nickel. Leached amounts of Zn, Cr, Ni, Cu, Cd and Pb from these two types of pyrogenic products were not significant. Leached quantities ranged from 0.07% to 11.28% compared to the primary content of the elements in the pyrogenic products.

Keywords: wooden sleepers, leaching test, pyrogenic product, potentially toxic elements.