

Zdzisław ADAMCZYK, Jacek NOWAK
Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska

ZMIANA SKŁADU CHEMICZNEGO ŻUŻLI PALENISKOWYCH W SKŁADOWISKU IZOLOWANYM OD ŚRODOWISKA

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań składu chemicznego, zawartości wybranych metali ciężkich oraz odczynu eluatów z żużli paleniskowych, powstałych w wyniku spalania węgla kamiennego w kotle pyłowym i wykorzystanych do rekultywacji technicznej wyrobiska po eksploatacji surowców ceramicznych. Badania prowadzono w czasie prac rekultywacyjnych w latach 1998-1999 oraz 2004 i 2010. Stwierdzono, że w ciągu 12 lat od zakończenia rekultywacji wyrobiska skład chemiczny oraz odczyn zdeponowanych żużli uległy wyraźnym zmianom. Przyczyną zmian składu chemicznego badanych żużli, jak również zróżnicowania ich składu chemicznego w profilu pionowym zrekultywowanego wyrobiska jest prawdopodobnie ługowanie z odpadów części składników, co prowadzi do względnego wzrostu udziału składników trudno rozpuszczalnych.

THE CHANGE OF CHEMICAL COMPOSITION OF SLAG FURNANCES IN AN ISOLATED FROM ENVIRONMENT STORAGE

Summary. In the paper there are presented results of tests of chemical composition, chosen heavy metals content as well as reaction of eluates from furnace slags from power plant. The slags have been used in technical reclamation of post-mining excavation of ceramic materials. The research has been done during reclamation works (1998-1999), in 2004 and 2010. It was verified that in the period of 12 years after finishing the reclamation of excavation the chemical composition and reaction of disposed slags have been significantly changed. The reason of the changes of chemical composition of examined slags as well as differentiation of their chemical composition in vertical profile of reclaimed excavation is probably leaching of part of the components from wastes what leads to the relative increase of participation of hardly dissolved compounds.

1. Wstęp

Wyrobisko po eksploatacji surowca na potrzeby lokalnej ceramiki budowlanej zostało zrekultywowane żużlami paleniskowymi, powstałymi w wyniku spalania węgla kamiennego w kotle fluidalnym. Na etapie rekultywacji wyrobiska (w latach 1998-99) na bieżąco był oznaczany skład chemiczny żużli. Dla określenia zmian ewentualnie zachodzących w żużlu w 2004 r. i 2010 r. przeprowadzono badania kontrolne. Celem niniejszej pracy jest określenie możliwych kierunków przeobrażeń chemicznych zachodzących w żużlu w czasie 12 lat ich przebywania w odizolowanym od środowiska zrekultywowanym wyrobisku.

Z uwagi na unikalny charakter badań autorzy nie mogą ujawnić właściciela składowiska, jego lokalizacji, a także pochodzenia odpadów.

2. Charakterystyka zrehabilitowanego wyrobiska

Do 1996 r. na terenie obecnie zrehabilitowanego wyrobiska była prowadzona eksploatacja surowca ilastego na potrzeby pobliskiej cegielni. W latach 1998-99 w ramach rekultywacji technicznej wyrobisko poeksploatacyjne wypełniono żużłami paleniskowymi w ilości około 50 tys. m³. Żużle użyte do rekultywacji wyrobiska pochodziły ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych.

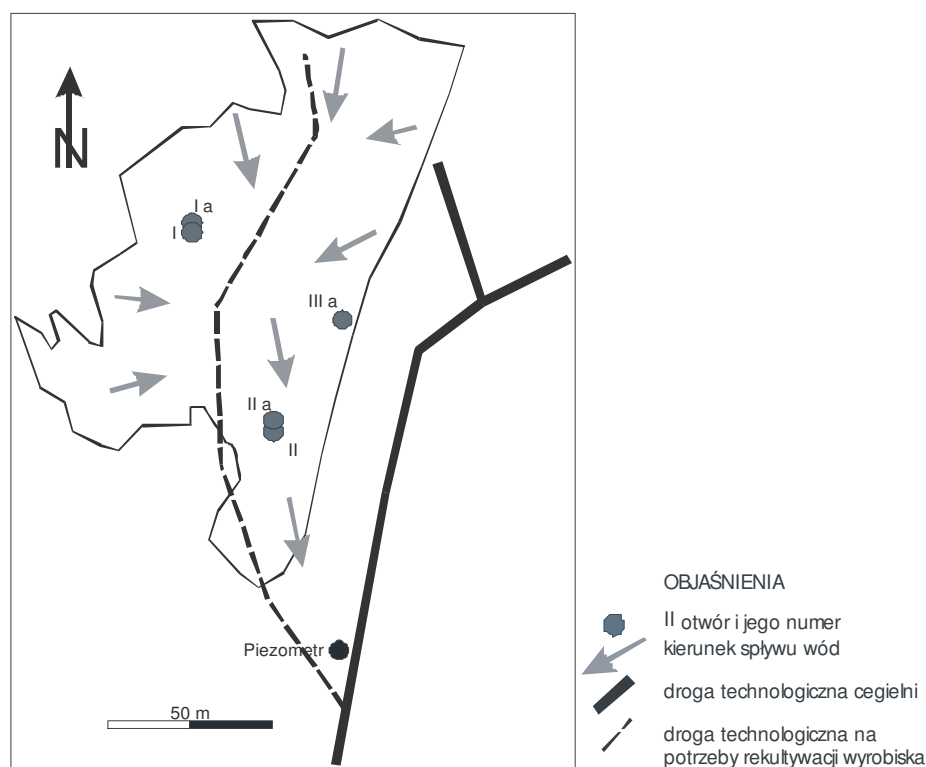
Po zakończeniu lokowania odpadów wyrobisko zostało zamknięte warstwą gliny i zrehabilitowane w kierunku użytków zielonych, zgodnie z projektem rekultywacji.

3. Opróbowanie i metodyka badań

Dla realizacji przyjętego celu badań wykonano sondowanie z powierzchni zrehabilitowanego wyrobiska do jego dna, pobierając próbki żużla. Próbki pobierano w stropie zdeponowanych odpadów, w spągu oraz z ich partii środkowej. Wykonano badania próbek żużli ze stropu i spągu zrehabilitowanego wyrobiska, zaś próbki z partii środkowej były rezerwowe.

W 2004 r. wykonano otwory wiertnicze I i II, zaś w 2010 r. otwory Ia, IIa oraz IIIa zlokalizowane na kierunku spływu wód podziemnych (rys. 1). Otwór I zlokalizowano na krawędzi zrehabilitowanego wyrobiska, zaś otwór II w rejonie piezometru, na kierunku spływu wód, gdzie ich oddziaływanie na żużel może być silniejsze w porównaniu z otworem I. Otwory Ia i IIa zlokalizowano w pobliżu otworów I i II, zaś otwór IIIa we wschodniej części wyrobiska (rys. 1).

Głębokość zrehabilitowanego wyrobiska w miejscu prowadzenia wierceń wynosiła 5,40 m, stąd otwory zostały odwiercone do głębokości 5,20 m. W przypadku otworu IIIa wiercenie przerwano po natrafieniu na spąg zrehabilitowanego wyrobiska (rys. 2).

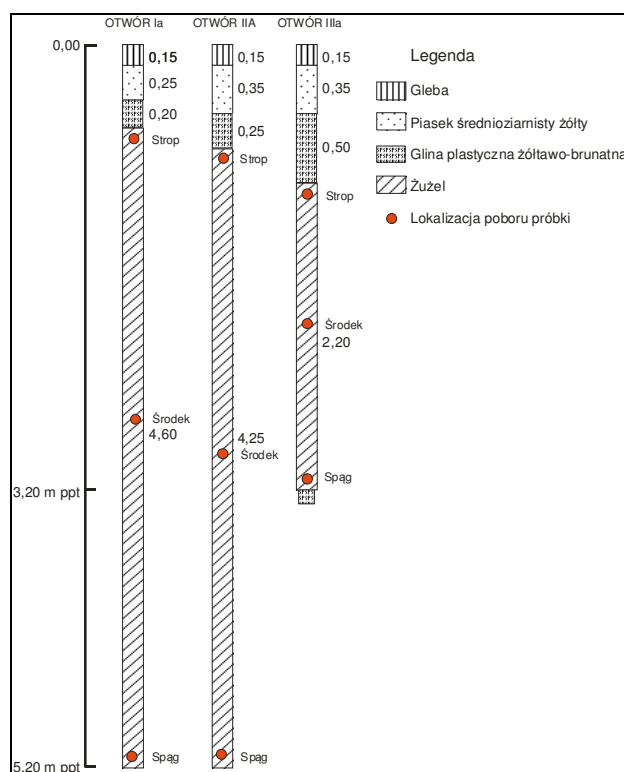


Rys. 1. Szkic lokalizacyjny otworów na terenie zrehabilitowanego wyrobiska
 Fig. 1. Situation of bore-holes in reclaimed excavation

Oznaczenie składu chemicznego żużli wykonano na spektrometrze rentgenofluorescencyjnym ZSX PRIMUS RIGAKU. Oznaczono podstawowe składniki chemiczne: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Mn_3O_4 , SO_3 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , BaO , SrO oraz zawartości pierwiastków śladowych, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, W, V, Y, Zr i Zn, natomiast straty prażenia (LOI) oznaczono metodą wagową. Wykonano również test wymywalności, w którym oznaczono pH.

4. Wyniki badań

Profile odwierconych otworów wykonanych w 2004 r., jak i w 2010 r. są niemal identyczne, stąd też przedstawiono jedynie profile z wierceń z 2010 r. (rys. 2). Wierzchnią warstwę stanowi zawsze gleba o grubości 0,15 m, pod nią znajduje się warstwa żółtego, średnioziarnistego piasku o grubości 0,25 – 0,35 m. Poniżej leży warstwa żółtej, plastycznej gliny o miąższości od 0,20 do 0,50 m. Warstwy te zdeponowano w trakcie rekultywacji, zgodnie z projektem rekultywacyjnym. Poniżej znajduje się składowany żużel.



Rys. 2. Profile otworów wykonanych w 2010 r. z lokalizacją i numeracją (symbole) próbek
 Fig. 2. Profiles of bore-holes done in 2010 with situation and numeration (symbols) of samples

W trakcie wiercenia stwierdzono, iż w miarę pogłębiania wszystkich otworów wzrasta zawilgocenie próbek żużla.

W składzie chemicznym żużli przeznaczonych do rekultywacji wyrobiska z lat 1998-99 dominującymi składnikami były SiO_2 i Al_2O_3 , które stanowiły łącznie ponad 70% wag. (tab. 1). Składniki występujące w ilościach 1–10% wag. to Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O i straty prażenia. Najważniejsze z nich to Fe_2O_3 i CaO , których sumaryczna zawartość wynosiła ok. 14% wag. Zawartości pozostałych składników (TiO_2 , Mn_3O_4 , SO_3 , P_2O_5 , Na_2O , BaO , SrO) zazwyczaj nie przekraczały 1% wag. Skład ten nie odbiega od przytaczanych w literaturze danych o składzie chemicznym popiołów ze spalania węgla kamiennych (Głomba 1994; Łaszczuk 1996; Grabowska, Sowa 1996; Strzałkowska 2003).

Skład chemiczny żużli użytych do rekultywacji wyrobiska był w niewielkim stopniu zróżnicowany. Dotyczy to w głównej mierze składników dominujących, tj. SiO_2 i Al_2O_3 oraz strat prażenia, pozostałe składniki wykazywały jedynie niewielkie wahania udziału procentowego. Nawet niewielka zmienność wskazuje jednak na niejednorodność chemiczną żużli deponowanych w rekultywowanym wyrobisku w latach 1998-99.

Analiza składu chemicznego próbek żużli pobranych w 2004 r. ujawniła pewne zróżnicowanie składników w porównaniu do żużla wyjściowego, zastosowanego do

rekultywacji. Wprawdzie zawartość składników dominujących - SiO_2 i Al_2O_3 oraz TiO_2 , MgO , Mn_3O_4 , P_2O_5 , Na_2O , K_2O i strat prażenia mieściły się w przedziałach udziałów minimalnych i maksymalnych oznaczonych w żużlach zastosowanych do rekultywacji, ale takie składniki, jak Fe_2O_3 , CaO wykazywały pewne odstępstwa od składu chemicznego żużli wyjściowych (tab. 1).

Tabela 1

Skład chemiczny żużli

Składnik chemiczny	Rekultywacja wyrobiska, lata 1998-99		2004 r.				2010 r.					
	Min	Maks	Otwór I		Otwór II		Otwór Ia		Otwór IIa		Otwór IIIa	
			strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg
SiO_2	49.07	53.10	49,31	53,13	53,04	52,95	54,17	57,06	55,42	56,94	57,19	58,44
TiO_2	0.72	0.98	0,93	0,95	0,95	0,94	0,72	0,84	0,81	0,79	0,82	0,78
Al_2O_3	22.83	25.98	24,45	24,01	23,88	23,86	21,25	22,54	21,71	22,11	21,82	20,62
Fe_2O_3	8.35	9.75	11,77	10,61	9,89	11,43	6,24	8,06	6,83	7,90	8,26	6,45
CaO	4.04	6.34	3,05	3,07	2,66	2,72	2,49	2,59	2,78	2,66	2,80	2,39
MgO	2.31	3.05	2,54	2,54	2,31	2,47	1,84	1,89	1,75	1,86	1,87	1,64
Mn_3O_4	0.10	0.27	0,12	0,11	0,10	0,11	0,29	0,29	0,29	0,35	0,29	0,22
SO_3	0.47	1.10	0,57	0,46	0,41	0,69	2,42	0,15	1,84	0,27	1,54	1,86
P_2O_5	0.22	0.37	0,32	0,32	0,32	0,31	0,25	0,28	0,25	0,24	0,28	0,26
Na_2O	0.42	1.24	0,70	0,68	0,96	0,68	0,64	0,69	0,75	0,69	0,73	0,67
K_2O	1.70	2.51	2,43	2,48	2,52	2,46	2,12	2,27	2,18	2,26	2,30	2,20
BaO	0.09	0.17	no	no	no	no	0,12	0,10	0,00	0,13	0,00	0,00
SrO	0.10	0.10	no	no	no	no	no	no	no	no	no	no
LOI	2.00	5.53	3,81	1,64	2,96	1,38	7,45	3,24	5,39	3,80	2,10	4,47
		Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Objaśnienia: LOI-straty prażenia

Udział Fe_2O_3 był nieco wyższy i wahał się w zakresie 9,89–11,77% wag., podczas kiedy w żużlach zastosowanych do rekultywacji mieścił się w zakresie 8,35–9,75% wag. Udział CaO w żużlach badanych w 2004 r. wahał się w zakresie 2,66–3,07% wag., zaś w żużlach z lat 1998-99 wynosił 4,04–6,34% wag., a zatem jest wyraźnie niższy. Można stąd wnioskować, że w czasie pięcioletniego składowania żużli w zredukowanym wyrobisku dochodziło do ługowania CaO kosztem Fe_2O_3 . Dowodem tego wniosku jest niewielka różnica w sumie średnich zawartości Fe_2O_3 i CaO , która dla żużli z lat 1998-99 wynosiła 14,24% wag., zaś dla próbek z 2004 r. - 13,78% wag. (tab. 2).

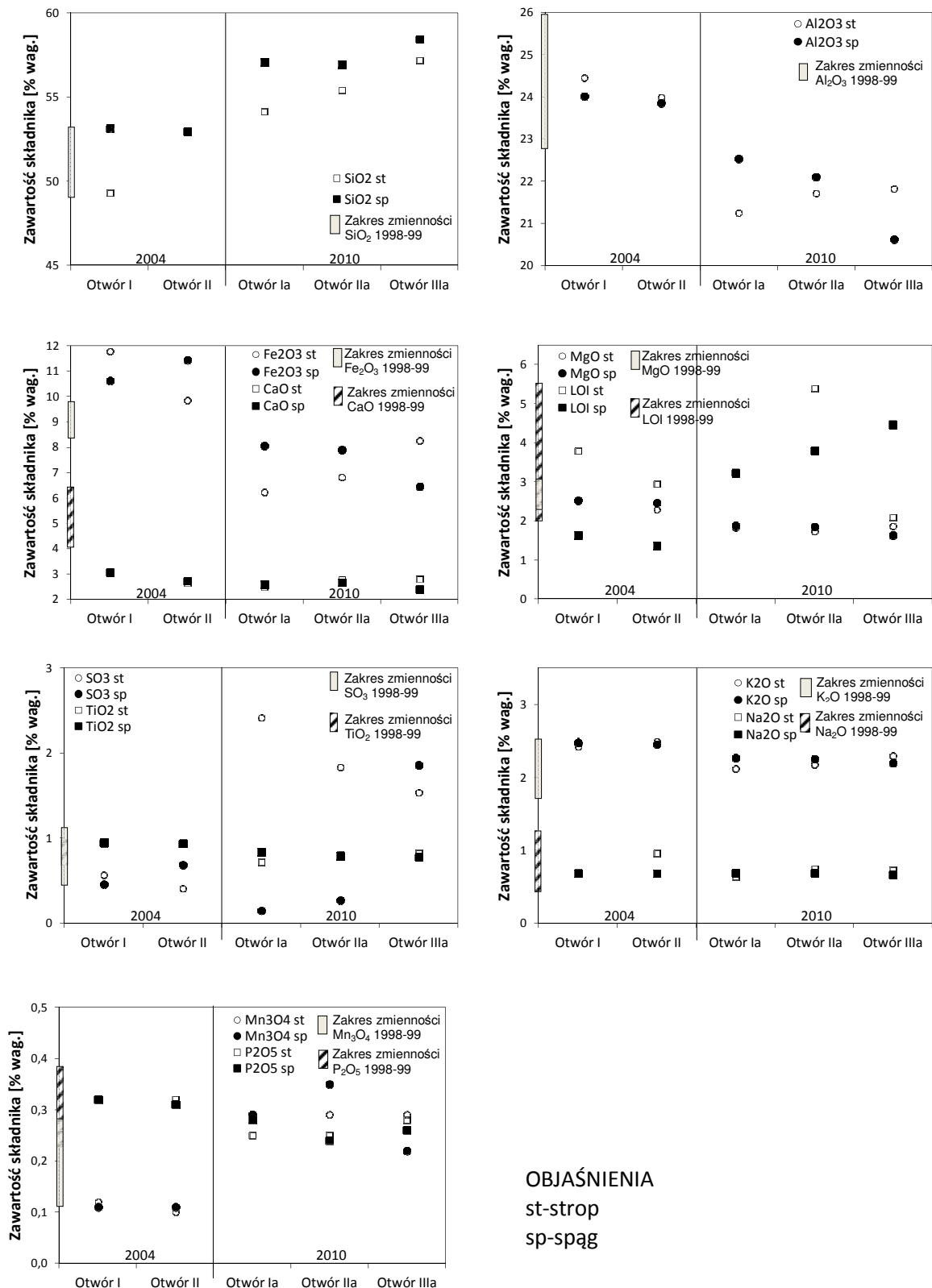
Tabela 2

Średni skład chemiczny żużli (w % wag.)

Składnik chemiczny	1998/99	2004	2010
SiO ₂	51.09	52.11	56.54
TiO ₂	0.85	0.94	0.79
Al ₂ O ₃	24.41	24.08	21.68
Fe ₂ O ₃	9.05	10.91	7.29
CaO	5.19	2.87	2.62
MgO	2.68	2.46	1.81
Mn ₃ O ₄	0.19	0.11	0.29
SO ₃	0.79	0.53	1.35
P ₂ O ₅	0.30	0.32	0.26
Na ₂ O	0.83	0.76	0.70
K ₂ O	2.11	2.47	2.22
BaO	0.13		0.06
SrO	0.10		
LOI	3.77	2.45	4.41

Objaśnienia: LOI-straty prażenia

Próba porównywania składu chemicznego żużli pochodzących z otworów z 2004 r. na linii strop – spąg nie daje jednoznacznych wniosków, bowiem w jednym z otworów udział danego składnika był wyższy w stropie od udziału w spągu, tymczasem w drugim otworze jest na odwrót (rys. 3). Może to wskazywać na większe zróżnicowanie składu chemicznego żużli deponowanych w latach 1998-99, niż wskazywałyby na to wyniki analiz chemicznych. Wyjątkiem są zawartości Al₂O₃, Na₂O i strat prażenia, które w spągu wyrobiska były niższe niż w stropie.



Rys. 3. Zróżnicowanie składu chemicznego żużli w zreultywowanym wyrobisku w zależności od wieku składowania

Fig. 3. Differentiation of chemical composition of furnace slags in reclaimed excavation depending on the time of disposing

Porównanie składu chemicznego próbek żużli pobranych w 2010 r., zostało wykonane w stosunku do próbek żużli pobranych w 2004 roku z uwagi na możliwości większego zróżnicowania składu chemicznego deponowanych żużli w latach 1998-99, niż wskazywałyby wyniki analiz chemicznych. Takie porównanie jest tym bardziej uzasadnione, iż otwory odwiercone w latach 2004 i 2010 praktycznie były zlokalizowane w tym samym miejscu, co ogranicza w dużej mierze wpływ niejednorodności chemicznej żużla deponowanego w wyrobisku podczas rekultywacji w latach 1998-99. Analiza tych wyników wskazuje, iż skład chemiczny próbek żużli pobranych w 2004 r. w stosunku do próbek z 2010 r. wyraźnie się różni. Ujawnia się to przede wszystkim wyraźnym zróżnicowaniem udziału dominujących składników SiO_2 i Al_2O_3 . Udział SiO_2 w żużlach pobranych w 2010 r. był wyższy (54,17-58,44% wag.) w porównaniu z próbkami z roku 2004 (49,31-53,13% wag.), a udział Al_2O_3 z kolei zmniejszył się z upływem czasu, wynosząc odpowiednio (20,62-22,54% wag.) i (23,86-24,45% wag.). Wzbogacenie próbek pobranych w roku 2010 w stosunku do składu próbek z roku 2004 zaobserwowano też dla Mn_3O_4 (odpowiednio 0,22-0,35% wag. i 0,10-0,12% wag.), SO_3 (odpowiednio 0,15-2,42% wag. i 0,41-0,69% wag.) i strat prażenia (odpowiednio 0,15-2,42% wag. i 0,41-0,69% wag.). Tymczasem niższe udziały w próbkach żużli z 2010 r. w porównaniu do żużli pobranych z 2004 r. obserwowano dla TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 , Na_2O i K_2O . Wszystkie te tendencje zróżnicowania składu chemicznego żużli pochodzących z lat 2010 i 2004 dobrze są widoczne przy porównaniu średnich składów chemicznych żużli badanych w tych latach, zestawionych w tabeli 2. Podobne tendencje zmian składu chemicznego były obserwowane w popiołach lotnych pobranych po jednym roku ich składowania w środowisku (Adamczyk, Skrzypczak 2004).

W przeciwieństwie do próbek żużli pobranych w 2004 r., próbki z 2010 r. wykazywały pewne charakterystyczne zróżnicowanie przy próbie porównywania składu chemicznego w otworach na linii strop – spąg, a w szczególności w otworach Ia i IIa. W próbkach ze spągu obserwowano wyższy udział, w porównaniu do stropu, takich składników chemicznych, jak: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO i K_2O , natomiast niższy udział SO_3 i strat prażenia. W podobnych badaniach żużli ze składowiska Elektrowni Łaziska obserwowano wyższe udziały SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO w stropie (Adamczyk, Halski 2005).

Równocześnie widoczny jest brak jednoznacznego zróżnicowania udziałów TiO_2 , CaO , Mn_3O_4 , P_2O_5 i Na_2O na linii strop–spąg. Tendencje te mogą wskazywać na charakterystyczną dyferencjację składu chemicznego, zachodzącą w wyniku oddziaływania na żużle procesów hipergenicznych. Wyjątkowy pod tym względem jest skład chemiczny próbek żużla pochodzących z otworu IIIa, gdzie na linii strop – spąg rozkład udziałów składników

chemicznych był zbliżony do ich rozkładu w próbkach pochodzących z 2004 r. (otwory I i II), natomiast udziały, jak opisano wyżej. Może to wynikać z lokalizacji tego otworu przy krawędzi zrehabilitowanego wyrobiska oraz mniejszej miąższości zdeponowanych żużli (2,20 m) w porównaniu do miąższości w otworach Ia i IIa (odpowiednio 4,60 i 4,25 m).

Podsumowując, należy stwierdzić, iż na przestrzeni lat 1998–2010 obserwuje się systematyczny wzrost udziału SiO_2 oraz spadek udziału Al_2O_3 , CaO , MgO i Na_2O w składzie chemicznym żużli. Może to być spowodowane ługowaniem Al_2O_3 , CaO , MgO i Na_2O ze zdeponowanych żużli roztworami krążącymi w zrehabilitowanym wyrobisku, a co za tym idzie, względnym wzrostem zawartości w nich trudno uruchamianej krzemionki. Zwraca również uwagę trudny do wytłumaczenia początkowy spadek zawartości w żużlu SO_3 w 2004 r. z 0,79% wag. (średnia z lat 1998-99) do 0,53% wag. (średnia z 2004 r.), a następnie wzrost do 1,35% wag. (średnia z 2010 r.).

Porównanie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w żużlach pobranych w 2004 r. i w 2010 r. z zawartością tych pierwiastków w żużlu zastosowanym do rekultywacji z lat 1998-99 (tab. 3) nie jest jednoznaczne, gdyż nie wszystkie z nich były oznaczane we wszystkich badanych okresach czasowych (np. Co, Rb, W, V, Y, Zr), stąd też analiza wyników w głównej mierze dotyczy pierwiastków badanych w każdym z okresów czasowych, tj.: Cu, Cd, Cr, Ni, Pb i Zn.

Tabela 3

Zawartość metali w próbkach żużli (w ppm)

Pierwiastek	Rekultywacja wyrobiska, lata 1998-99		2004 r.				2010 r.					
	Min.	Maks.	Otwór I		Otwór II		Otwór Ia		Otwór IIa		Otwór IIIa	
			strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg	strop	spąg
Cu	10	370	148	126	127	165	80	114	113	96	94	113
Cd	1	10	<5	<5	<5	<5	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Co	100	480	no	no	no	no	242	304	278	280	193	392
Cr	80	190	108	103	108	101	196	220	224	199	175	240
Ni	195	530	106	99	104	102	129	124	128	132	103	114
Pb	50	260	204	213	226	222	0	0	86	48	53	79
Rb	no	no	no	no	no	no	151	150	144	153	98	156
W	no	no	no	no	no	no	1730	1873	2792	2151	2779	3425
V	no	no	no	no	no	no	0	0	0	0	187	165
Y	no	no	no	no	no	no	123	100	94	127	61	106
Zn	50	130	66	89	71	89	62	71	67	86	48	72
Zr	no	no	no	no	no	no	144	292	176	205	110	236

Średnia zawartość miedzi w żużlach w trakcie deponowania w latach 1998-99 wynosiła 138 ppm, podczas gdy w 2004 r. – 142 ppm, a w 2010 r. – 102 ppm (tab. 4). W ostatnim

okresie zawartość miedzi uległa znacznemu obniżeniu, a w otworach na linii strop-spąg jej zawartość jest zróżnicowana i niejednoznaczna (rys. 4).

Tabela 4
Średnia zawartość pierwiastków śladowych
w żuźlach (w % wag.)

Pierwiastek	1998/99	2004	2010
Cu	138	142	102
Cd	3	<5	<3
Co	246	no	282
Cr	128	104	209
Ni	334	103	122
Pb	94	216	44
Rb	no	no	142
W	no	no	2458
V	no	no	59
Y	no	no	102
Zn	91	79	68
Zr	no	no	194

Zawartość kadmu pozostawała praktycznie niezmienna w czasie (tab. 4), dowodząc, że jest on dość stabilnym pierwiastkiem, trudno uruchamianym w zrekultywowanym wyrobisku. Należy jednak podkreślić, że przytoczone zawartości znajdują się poniżej granicy oznaczalności.

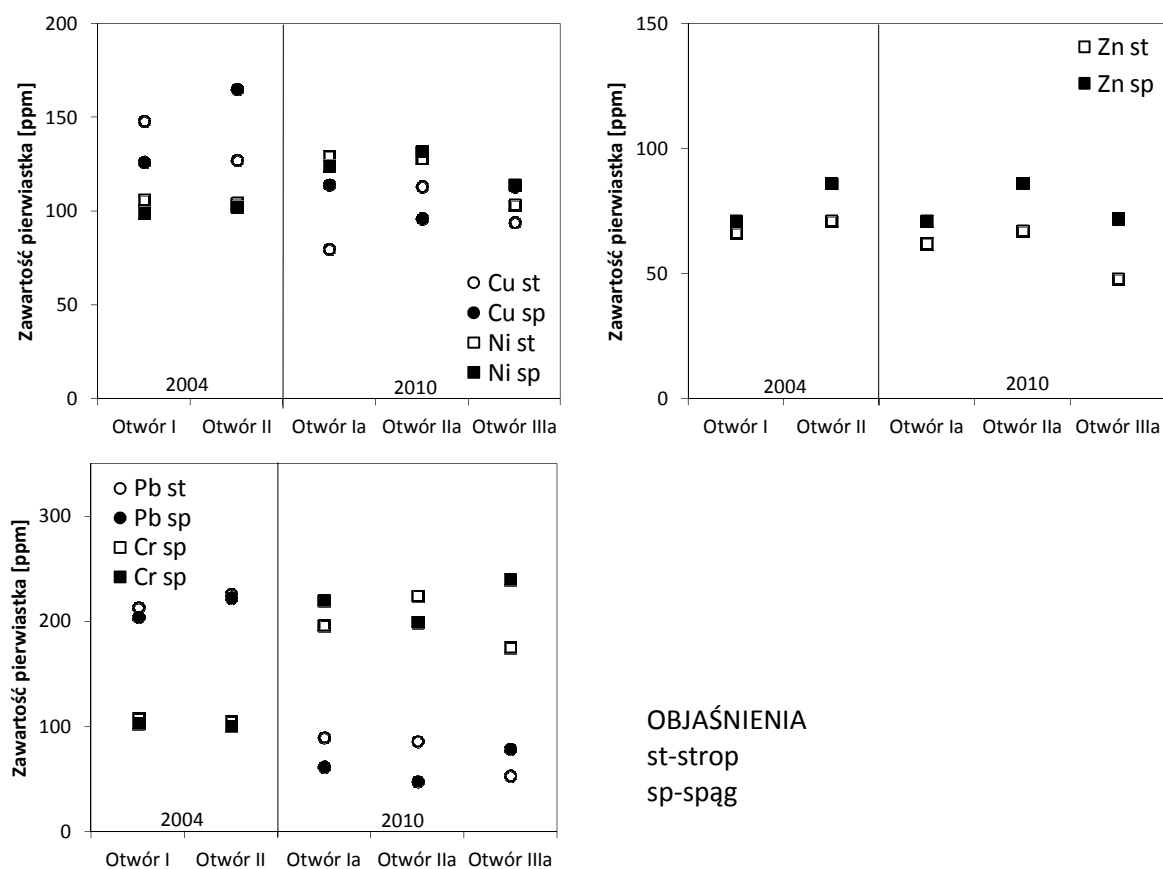
Udział chromu w badanych żuźlach był zmienny i trudny do wytłumaczenia, nastąpił wzrost jego zawartości w żuźlach z 2010 roku. Również w otworach na linii strop-spąg jego zawartość była niejednoznaczna.

Porównując średnie zawartości niklu w poszczególnych okresach badawczych, można stwierdzić, iż z czasem zawartość tego pierwiastka uległa obniżeniu, choć ta tendencja nie jest jednoznaczna, gdyż w 2010 r. obserwuje się nieco wyższy średni udział Ni w żuźlach niż w 2004 r.

Największe zróżnicowanie zawartości na przestrzeni analizowanego dwunastoletniego okresu wykazał ołów. Jego zawartość oznaczona w 2004 r. była ponaddwukrotnie wyższa niż pierwotny udział w chwili deponowania żuźli w wyrobisku. Natomiast w okresie 2004 – 2010 nastąpił znaczny spadek zawartości tego pierwiastka. W otworze Ia nie stwierdzono ołowiu, zaś w otworach IIa i IIIa jego ilość była wyraźnie niższa zarówno od zawartości z 2004 roku, jak i od ilości w żuźlu wyjściowym.

Zawartość cynku, zarówno w poszczególnych okresach badawczych, jak również w otworach na linii strop-spąg, była jednoznaczna: z upływem czasu udział pierwiastka spada

z 91 ppm (średnia z lat 1998-99) do 68 ppm (średnia z 2010 r.), ponadto w spągu obserwowano zawsze niższą zawartość niż w stropie otworu (rys. 4).



Rys. 4. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w żużlach w zrehabilitowanym wyrobisku w zależności od wieku składowania

Fig. 4. Differentiation of trace elements content in furnace slags in reclaimed excavation on time of disposing

Wartości pH eluatów wykonanych z żużli z 2010 r. wahały się w zakresie od 5,75 do 6,32, co oznacza ich lekko kwaśny charakter (tab. 5). Stwierdzono także, że wraz z głębokością wartość tego parametru wykazuje tendencję wzrostową.

Tabela 5

Odczyn eluatów z żużli

Wartość średnia i zakres dla okresu 1998-99	2004			Wartość średnia i zakres 2004	2010*			Wartość średnia i zakres 2010	
		Otwór I	Otwór II			Otwór Ia	Otwór IIa		Otwór IIIa
9,68 8,7 - 10,9	strop	8,18	8,18	7,80 7,39 - 8,18	strop	5,75-6,27	5,78-6,32	5,87-6,24	6,06 5,75 - 6,32
	środek	nie oznaczano			środek	5,83-6,14	5,90-6,16	5,84-6,22	
	spąg	8,18	7,39		spąg	5,75-6,27	6,04-6,23	5,90-6,29	

*W 2010 roku dla każdej próbki przeprowadzono 3 cykle wymywania, dlatego w wynikach podano zakres.

Porównując wyniki średnich wartości pH eluatów próbek żużla z badań wykonanych w 2004 r. oraz w 2010 r., można stwierdzić jednoznacznie, że wartość tego parametru uległa znacznemu obniżeniu z lekko zasadowego w 2004 r. (średnia wartość pH= 7,80) do lekko kwaśnego w 2010 r. (średnia wartość pH=6,06), zaś porównując wyniki z 2010 r. do wyników z żużla na etapie rekultywacji wyrobisk (wartość pH w zakresie 8,70–10,90; średnia pH=9,68), należy stwierdzić, że od momentu jego depozycji do chwili obecnej wartość tego parametru uległa bardzo dużemu obniżeniu.

Jak wskazują badania innych autorów, wyciągi wodne z odpadów energetycznych charakteryzują się zwykle wysokimi wartościami pH, ale tylko w początkowym okresie składowania. Wynika to z zachodzących reakcji wiążących w tych odpadach, które doprowadzają do obniżenia pH i po zakończeniu tego procesu odczyn jest bliski obojętnemu (Klojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2003; Klojzy-Karczmarczyk 2003). Zatem, na wartość pH duży wpływ ma wiek zdeponowanych popiołów.

Zróznicowanie składu chemicznego (w tym pierwiastków śladowych) badanych żużli ze zreaktywowanego wyrobiska może być wynikiem zróżnicowania wartości pH, a to jest prawdopodobnie skutkiem zachodzących w nich procesów (Adamczyk, Skrzypczak 2004). Obliczenia korelacji zawartości pierwiastków i pH eluatów próbek żużli wykazały wysokie wartości współczynników korelacji (dodatnie lub ujemne) dla wielu składników chemicznych (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Mn_3O_4 i P_2O_5) i kilku pierwiastków (Cu, Cr i Pb) (tab. 6). Ze spadkiem wartości pH wyraźnie widoczny jest wzrost zawartości SiO_2 i Mn_3O_4 oraz Cr (ujemna wartość współczynnika korelacji) oraz spadek zawartości TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 i Cu i Pb (dodatnia wartość współczynnika korelacji).

Tabela 6
Współczynniki korelacji pomiędzy składnikami chemicznymi i wybranymi pierwiastkami a pH

	pH		pH
SiO ₂	-0.83	P ₂ O ₅	0.75
TiO ₂	0.67	Na ₂ O	0.53
Al ₂ O ₃	0.88	K ₂ O	0.31
Fe ₂ O ₃	0.68	BaO	0.41
CaO	0.77	LOI	-0.35
MgO	0.93	Cu	0.84
Mn ₃ O ₄	-0.75	Cr	-0.79
SO ₃	-0.46	Pb	0.78

Pozwala to na stwierdzenie, że ze wzrostem kwasowego charakteru żużli z upływem czasu ich przebywania w zrekułtywowanym wyrobisku obserwuje się ługowanie wodami infiltrującymi podatnych na ten proces składników z żużli (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅, Cu i Pb), a dzięki temu względny wzrost zawartości pozostałych mniej ruchliwych składników (SiO₂, Mn₃O₄ i Cr).

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż w okresie 12 lat istnienia zrekułtywowanego żużlami elektrownianymi wyrobiska po eksploatacji surowców ceramicznych nastąpiły zmiany w składzie chemicznym zdeponowanych odpadów. Wzrosła średnia zawartość SiO₂, Mn₃O₄, SO₃ oraz strat prażenia, zmalała zaś zawartość Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, CaO, MgO, P₂O₅, Na₂O i K₂O, co jest prawdopodobnie spowodowane ługowaniem części składników i prowadzi do względnego wzrostu udziału składników trudno rozpuszczalnych.

Zmianie uległy koncentracje metali ciężkich w odpadach. Stwierdzono spadek średnich zawartości Pb, Zn, Cu i Ni oraz wzrost średniej zawartości Cr.

W latach 2004–2010 nastąpiło zróżnicowanie składu chemicznego odpadów w profilu pionowym. Odpady z części spągowej zrekułtywowanego wyrobiska wykazują wyższy udział SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O w porównaniu do odpadów ze strefy przypowierzchniowej. Jednocześnie w rejonie przyspągowym stwierdzono niższą zawartość SO₃ i strat prażenia.

Przemiany chemiczne zachodzące w odpadach doprowadziły do znacznych zmian odczynu w zrekułtywowanym wyrobisku. Z początkowej średniej wartości 9,68 w roku 1998 nastąpił spadek do wartości 7,80 w 2004 roku i 6,06 w 2010 roku. Nastąpiła zmiana odczynu

środowiska z zasadowego na lekko kwaśne. Stwierdzono też korelację pomiędzy zmianami w składzie chemicznym żużli a wartością odczynu.

Przeprowadzone badania wskazują, że nawet po upływie 12 lat od zdeponowania odpadów elektrownianych w warunkach ograniczonej możliwości infiltrowania wód opadowych (zamknięcie powierzchni odpadów warstwą gliny i jej zadarnienie) odpady pozostają niestabilne pod względem chemicznym i zachodzą w nich ciągłe zmiany.

BIBLIOGRAFIA

1. Adamczyk Z., Halski M.: Zróżnicowanie chemiczno–mineralne odpadów elektrownianych ze składowiska. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1690, seria Górnictwo, z. 267, Gliwice 2005, s. 33–40.
2. Adamczyk Z., Skrzypczak K.: Wymywanie metali ciężkich z popiołów lotnych elektrowni Opole w zależności od pH roztworów ługujących. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, vol. 38, nr 6, 2004, s. 215-219.
3. Głomba M.: Odpady paleniskowe jako źródło sorbentu dwutlenku siarki. Ochrona Środowiska, Nr 2, 1994, s. 19-24.
4. Grabowska K., Sowa M.: Badania popiołów lotnych z Elektrowni Rybnik w aspekcie ekologicznym, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo, z. 230, Gliwice 1996, s. 109-120.
5. Kłojzy-Karczmarczyk B.: Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczaniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. Studia Rozprawy Monografie 117, IGSMiE PAN, Kraków 2003.
6. Kłojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J.: Wpływ odcieków ze składowisk odpadów komunalnych przemysłowych na jakość środowiska wodnego. Czasopismo Techniczne Nr 94-97, 2003, s. 5-12.
7. Łaszczyk T.: Popioły i żużle elektrowniane, właściwości i podstawowe kierunki utylizacji, Energetyka 8, 1996, s. 496.
8. Strzałkowska E.: Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna popiołów i żużli powstałych ze spalania węgla na przykładzie Elektrowni Łaziska, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 19, 1, 85, 2003.

Abstract

In the paper there are presented results of tests of chemical composition, chosen heavy metals content as well as reaction of eluates from furnace slags from power plant. The slags have been used in technical reclamation of post-mining excavation of ceramic materials. The research has been done during reclamation works (1998-1999), in 2004 and 2010. It was verified that in the period of 12 years after finishing the reclamation of excavation the chemical composition and reaction of disposed slags have been significantly changed. In the wastes there was observed an increase of the content of SiO_2 , Mn_3O_4 , SO_3 and loss of ignition with parallel decrease of Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 , Na_2O and K_2O . There was observed a decrease of Pb, Cu, Ni and Zn and increase of Cr content as well. There were also verified changes of chemical composition in vertical profile of slags in the dump. The slags from bottom part of the dumping ground have been beneficiated in SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O by the simultaneous decrease of SO_3 content and loss of ignition comparing with the waste from roof side. The reason of the changes of chemical composition of examined slags as well as differentiation of their chemical composition in vertical profile of reclaimed excavation is probably leaching of part of the components from wastes what leads to the relative increase of participation of hardly dissolved compounds.

The research showed that the pH of eluates from slags also significantly changed. In the time of disposing it was alkaline (pH=9,68) and after 12 years from reclamation acidic (pH=6,06). Due to the statistical analysis it was proved a correlation between pH values of slags eluates and changes in chemical composition of wastes. It was proved that pH has a significant impact on changes of chemical composition and content of some metals in furnace slags.