ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1997
Seria: GÓRNICTWO z. 235 Nr kol. 1371

Lidia CHODYNIECKA, Zdzisław ADAMCZYK
Politechnika Śląska, Gliwice

ZMIENNOŚĆ MINERALOGICZNA ODPADÓW POWĘGLOWYCH Z KWK „JANKOWICE"

Streszczenie. Przeprowadzono badania mineralogiczno - chemiczne odpadów przeróbczych deponowanych na składowisku KWK „Jankowice". Pobrane odpady są zróżnicowane wiekowo: świeże oraz dwu-, pięcio- i dziesięcioletnie. W tak zróżnicowanym materiale obserwuje się zmiany zachodzące pod wpływem czynników atmosferycznych. Zakres zmian jest także uzależniony od zmienności petrograficznej odpadów. Zauważa się, że w odpadach dłużej składowanych wzrasta zawartość kaolinitu, zmniejszają się zawartości węglanów, węgla i siarki. Podobnie zawartości Ni i Cr, jak również Cu, Mn, Co i Zn wzrastają w kierunku odpadów starszych. Obserwowana zmienność składu mineralnego i zawartości pierwiastków wynika nie tylko ze zróżnicowania składu petrograficznego odpadów i czynników atmosferycznych, ale również ze zmieniającego się chemizmu wód opadowych infiltrujących składowisko na różnych głębokościach.

MINERALOGICAL VARIABILITY OF MINING WASTES FROM „JANKOWICE" COAL MINE

Summary. Mineralogical and chemical investigations have been performed of coal processing wastes deposited on the storage site in the „Jankowice" coal mine. The age of sampled wastes differs from currently stored deposits, through two- and five-year old to ten-year old deposits. In such diversified material distinct changes can be observed due to atmospheric exposure. Range of the changes depends od petrographic variability of the deposits. With the time flow, kaolinite content and slightly pyrite content in the wastes increase while the amounts of carbonates and coal decrease. Similarly, the concentration of Ni and Cr as well as Cu, Mn, Co and Zn elements is higher i and higher with the age of waste deposits. Observed chemical and mineral variability of the waste deposits and the elements' contents can be not only results of non-homogenous, primary, petrographic composition or the influence of atmospheric factors, but it may also occur due to varying chemism of rain waters infiltrating down in the deposits to different depths.

Wstęp

W kopalni „Jankowice" obecnie eksploatowane są warstwy siodłowe i rudzkie, tj. pokłady węgla 507 - 401/1. W przeszłości eksploatowano niektóre pokłady z warstw orzeskich.

Celem badań było prześledzenie zmian zachodzących w odpadach przeróbczych o różnym czasie ich składowania. Pozwoli to na wykazanie wpływu badanego zwałowiska na środowisko. Jak wiadomo [1, 2, 3], zwałowane odpady ulegają intensywnemu wietrzeniu chemicznemu, pod wpływem którego wiele składników zostaje odprowadzonych do wód powierzchniowych.

Pobrane próbki są zróżnicowane wiekowo: świeże oraz dwu-, pięcio- i dziesięcioletnie. Odpady deponowane na składowisku pochodzą z płuczki zawiesinowej - 76%, z osadzarki - 17%, natomiast odpady poflotacyjne stanowią ok.7%. Jest to materiał luźny, o zróżnicowanym składzie granulometrycznym i petrograficznym. Próbki o masie kilkudziesięciu kilogramów były uśredniane, rozdrabniane i pomniejszane do ok.2 kg i z tak przygotowanego materiału wykonano badania mikroskopowe, analizę chemiczną wraz z pierwiastkami uciążliwymi dla środowiska, analizę rentgenowską i termiczną. Na podstawie tych badań obliczono średni skład mineralny poszczególnych odpadów.

Wyniki badań

Odpady świeże

Wśród odpadów dominują zwięzłe **iłowce** o szarej lub ciemnoszarej barwie, wykazujące teksturę łupkową, zawierające w zmiennych ilościach węgiel, który jest rozproszony lub tworzy laminy. Mikroskopowo widoczne są pojedyncze ziarna kwarcu, blaszki illitu i biotytu, skupienia węglanowe - głównie dolomitu i kalcytu, oraz pojedyncze ziarna pirytu.

W mniejszych ilościach spotyka się drobnoziarniste **piaskowce** o uziarnieniu 0,10 - 0,15 mm i barwie jasnoszarej lub szarej. Są one zróżnicowane pod względem zwięzłości od silnie zwięzłych do łatwo rozsypujących się. Mikroskopowo stwierdzono obecność ostrokrawędzistego kwarcu, rzadziej spotykano silnie spękany ortoklaz i kwaśne plagioklazy. Sporadycznie występował muskowit, biotyt oraz węglowy pigment, z minerałów ciężkich dostrzegano granaty i cyrkon. Spoiwo piaskowców jest zróżnicowane - krzemionkowe lub ilasto - krzemionkowe.

Odpady dwuletnie

Zbudowane są głównie z iłowców, rzadziej występują okruchy piaskowców oraz konkrecje węglanowe. Skład mineralny iłowców i piaskowców jest zbliżony jak w odpadach świeżych, przy czym zauważa się pierwsze oznaki wietrzenia tych skał. **Iłowce** o teksturze łupkowej łatwo rozsypują się w palcach, a stwierdzony mikroskopowo biotyt ulega odbarwieniu. **Piaskowce** o spoiwie ilasto - krzemionkowym wykazują słabą zwięzłość, a w ziarnach skaleni w wyniku wietrzenia zacierają się płaszczyzny łupliwości. Biotyt w piaskowcach jest przeważnie lepiej zachowany w porównaniu do ziarn występujących w iłowcach, lecz czasami widoczna jest także jego silna kaolinityzacja, z którą związane jest wydzielenie się wodorotlenków żelaza. Obecność skaolinityzowanych ziarn biotytu nie pozwala na jednoznaczne określenie, czy proces ten zachodził już w złożu, czy następuje dopiero na składowisku. Spoiwo piaskowców jest zróżnicowane: krzemionkowe, ilaste i węglanowe, jak również wieloskładnikowe. Czasami spotyka się **konkrecje**, osiągające średnicę 0,38 m; są to oolity kalcytu, dolomitu, sporadycznie syderytu, poprzerastane żyłkami węglanów późniejszych generacji. W formie domieszek wśród węglanów stwierdzono obecność minerałów ilastych, kwarcu, biotytu, a także pojedynczych ziarn pirytu i okruchów węgla.

Odpady pięcioletnie

W materiale wyróżniono okruchy iłowców, piaskowców oraz konkrecje sferosyderytowe i dolomitowe. **Iłowce** zawierają zmienne ilości węgla, są zabarwione na brunatnowiśniowo, co może być związane z lokalnymi pożarami na składowisku. Wśród sporadycznie występujących **piaskowców** wyróżniono silnie zwięzłe i łatwo rozkruszające się w palcach. Często posiadają brunatnawe naloty wodorotlenków żelaza. Niektóre minerały są bardziej zdegradowane niż występujące w piaskowcach z odpadów dwuletnich, szczególnie widoczne to jest na ziarnach ortoklazu, posiadających zmętniałą powierzchnię aż do całkowitego zaniku łupliwości, oraz odbarwionego biotytu, czemu towarzyszy zanik pleochroizmu i koncentracja wokół jego blaszek wodorotlenków żelaza. **Sferosyderyty** są zwietrzałe, często spękane i pokryte brunatnymi nalotami wodorotlenków żelaza, często występującymi także w szczelinach pęknięć. Okruchy **dolomitu** poprzecinane są żyłkami kalcytu, rzadziej syderytu. Skała ta jest silnie zawęglona, a w większych okruchach węgla obserwowano drobniutkie ziarenka pirytu.

Odpady dziesięcioletnie

Materiał jest silnie rozdrobniony, dominują okruchy iłowców, sporadycznie piaskowców i skał węglanowych. **Iłowce** najczęściej są w różnym stopniu zdezintegrowane, silnie zwietrzałe, dając się łatwo rozkruszyć w palcach, często zaznacza się w nich tekstura gruzełkowa, wówczas rozpadają się na charakterystyczne agregaty. Sporadycznie spotykano okruchy iłowców zwięzłych nie pozwalających się rozkruszyć w palcach. **Piaskowce** są silnie zwietrzałe, degradacja minerałów jest porównywalna z piaskowcami z odpadów pięcioletnich, przy czym nie zawierają nalotów wodorotlenków żelaza. **Skały węglanowe** reprezentowane są przez dolomity i w znacznym stopniu zmienione syderyty ilaste.

Analizą rentgenowską zidentyfikowano dominujące minerały występujące w badanych odpadach, do których należą kaolinit i kwarc, w mniejszych ilościach występują: illit, biotyt, muskowit, ortoklaz, syderyt, dolomit i kalcyt (tab.1). Można stwierdzić, że większe ilości kaolinitu występują w próbkach 5- i 10-letnich, o czym świadczy wzrost intensywności podstawowego refleksu 7,12 tego minerału [4].

Wyniki analiz termicznych (rys.1) wskazują na krzywej DTA dwa zasadnicze efekty termiczne:

- w zakresie 200 - 450°C związany ze spalaniem węgla,
- z maksimum w temperaturze około 530°C związany z dehydroksylacją kaolinitu.

W próbce 2-letniej na krzywej TG zauważono nieustabilizowanie się ubytku masy próbki podczas ogrzewania do temperatury 1000°C, co świadczy o niecałkowitym spaleniu węgla. Skomplikowany obraz krzywej DTA w zakresie wyższych temperatur - powyżej 750°C - spowodowany jest zmiennymi proporcjami zawartości minerałów węglanowych (syderytu, dolomitu i kalcytu) i glinokrzemianowych (illitu, biotytu, muskowitu), niemniej jednak delikatne przegięcia tej krzywej na derywatogramie próbki 5-letniej w temperaturze 780°C i 860°C świadczą o obecności dolomitu. Na derywatogramie próbki 10-letniej efekt dolomitu w temperaturze 780°C jest maskowany obecnością większej ilości illitu, natomiast w 860°C nakłada się z efektem kalcytu. Ostatnie efekty termiczne występujące w temperaturze powyżej 900°C spowodowane są obecnością illitu i kaolinitu.

Analiza chemiczna ujawniła, że udział głównych składników odpadów krzemionki i glinki wzrasta od próbki pochodzącej z produkcji bieżącej do odpadów 10-letnich (tab.2). Żelazo, wapń i magnez koncentrują się w odpadach młodszych, a w miarę ich starzenia zawartości tych składników obniżają się. Nieco inaczej zachowują się sód, siarka i chlor, których najwyż-

sze koncentracje zauważa się w odpadach świeżych, a najmniejsze w odpadach 2-letnich, po czym dochodzi do nieznacznego wzrostu ich udziału w odpadach najstarszych.

Obecność sodu i chloru w próbce odpadów z produkcji bieżącej wskazuje na sorpcję tych składników przez minerały ilaste i wodorotlenki żelaza, natomiast w próbkach starszych zatrzymywany jest sód w minerałach ilastych, spada natomiast zawartość chloru, który jest łatwiej wyługowywany.

Tabela 1

Dane rentgenograficzne odpadów z KWK „Jankowice"

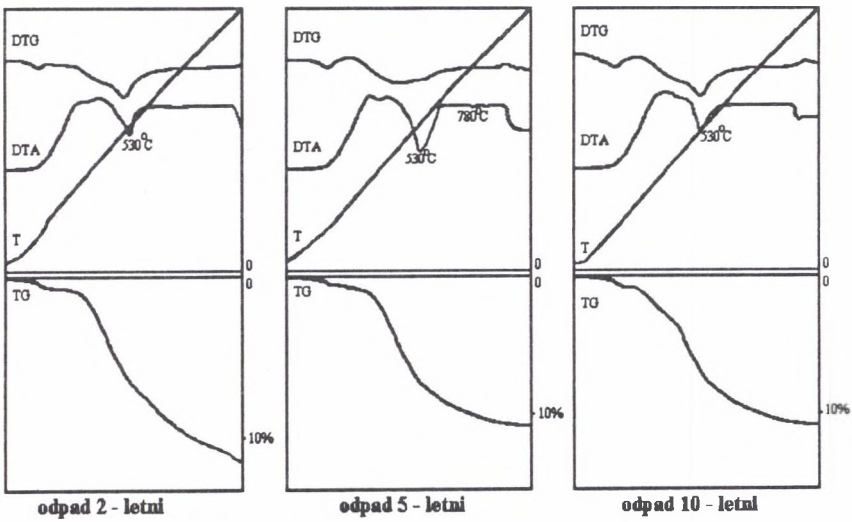
Odpad świeży		Odpad 2-letni		Odpad 5-letni		Odpad 10-letni		Minerał
d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	
10,1	2							biotyt, muskowit
		9,90	3					illit
7,12	5	7,12	5	7,13	6	7,12	7	kaolinit
5,00	1							muskowit
		4,49	1					illit
		4,46	1					illit
4,37	2	4,36	2	4,37	2	4,48	3	kaolinit
4,24	3	4,24	3	4,24	3	4,24	3	kwarc
3,57	8	3,5	7	3,56	7	3,57	9	kaolinit
3,35	10	3,35	10	3,35	10	3,35	10	kwarc, illit,biotyt
3,21	2							ortoklaz
3,03	2							kalcyt
2,88	2	2,88	1					dolomit
2,79	3	2,79	1	2.79	1	2,79	1	syderyt
		2,57	2					illit
2,49	1	2,50	1	2,50	2	2,49	2	kaolinit
2,46	1	2,47	2	2,47	1	2,45	1	kwarc
2,28	1	2,29	1	2,28	1	2,28	1	kwarc
		2,19	1	2,19	1			dolomit
2,13	1	2,14	1	2,12	1	2,13	1	kwarc, syderyt
1,82	6	1,82	6	1,82	6	1,82	6	kwarc
1,73	1	1,72	1	1,73	1	1,72	1	syderyt
1,59	1	1,59	1	1,58	1	1,59		kaolinit
1,54	1	1,55	1	1,54	1	1,54	1	kwarc
		1,50	2					illit

Objaśnienia: d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa, I - intensywność refleksu.

Interesująco przedstawiają się zawartości składników chemicznych rozpuszczalnych w HCl 1 : 1. Do roztworu przeszły węglany: syderyt, dolomit i kalcyt, a także wodorotlenki żelaza. Wydaje się prawdopodobne, że nadmiar MgO pozostający po związaniu tego składnika w dolomicie wchodzi w strukturę syderytu. Obecność Al_2O_3 w roztworze sugeruje występowanie allofanów. Nie można jednak jednoznacznie wykluczyć obecności śladowych ilości chlorytów powszechnie towarzyszących minerałom ilastym w skałach karbońskich.

Zawartości pierwiastków śladowych są zróżnicowane w poszczególnych próbkach (tab.3). Zaznacza się wzrost zawartości Ni i Cr w próbkach 2-, 5- i 10-letnich, co może być związane z ich wypłukiwaniem z odpadów młodszych. Podobną tendencję wykazują Cu, Mn, Co i Zn, przy czym dostrzega się lokalnie ich wzbogacenie w zwałowisku (próbka 5-letnia posiada najwyższe zawartości tych pierwiastków).

Zmienność składu chemicznego przedstawiają rysunki 2 i 3.



Rys.1. Krzywe termiczne odpadów z KWK „Jankowice"
Fig.1. Thermogravimetric chart for the wastes from „Jankowice" coal mine

Tabela 2

Analizy chemiczne odpadów z KWK „Jankowice" (wartości podano w % wag.)

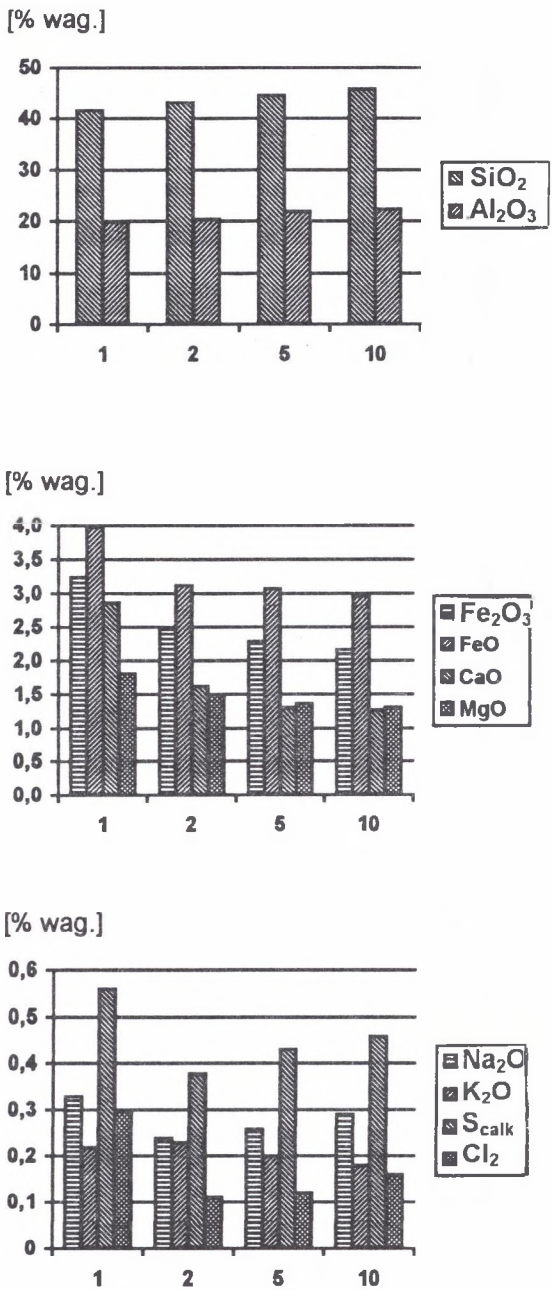
Składnik	Odpad świeży		2-letni		5-letni		10-letni	
	Anal. rycz.	Cz.r. w HCl	Anal. rycz.	Cz.r. w HCl	Anal. rycz.	Cz.r. w HCl	Anal. rycz.	Cz.r. w HCl
SiO_2	41,74		43,14		44,59		45,86	
Al_2O_3	19,93	2,20	20,46	2,27	21,87	2,07	22,28	1,12
Fe_2O_3	3,24	4,20	2,46	4,02	2,28	3,75	2,16	3,64
FeO	3,98		3,12		3,07		2,96	
CaO	2,86	1,87	1,62	1,42	1,30	1,04	1,26	0,92
MgO	1,81	1,69	1,50	1,48	1,36	1,12	1,30	0,96
Na_2O	0,33		0,24		0,26		0,29	
K_2O	0,22		0,23		0,20		0,18	
$S_{całk.}$	0,56		0,38		0,43		0,46	
Cl_2	0,30		0,11		0,12		0,16	
H_2O^-	0,54		1,61		1,67		1,57	
C	11,99		10,89		9.08		6,25	
Str.praż.	12,50		14,95		13,46		13,66	
Suma	100,00		100,71		99,69		98,39	

Objaśnienia: Anal.rycz. - analiza ryczałtowa, Cz.r.w HCl - części rozpuszczalne w 1:1 HCl, $S_{całk.}$ - siarka całkowita

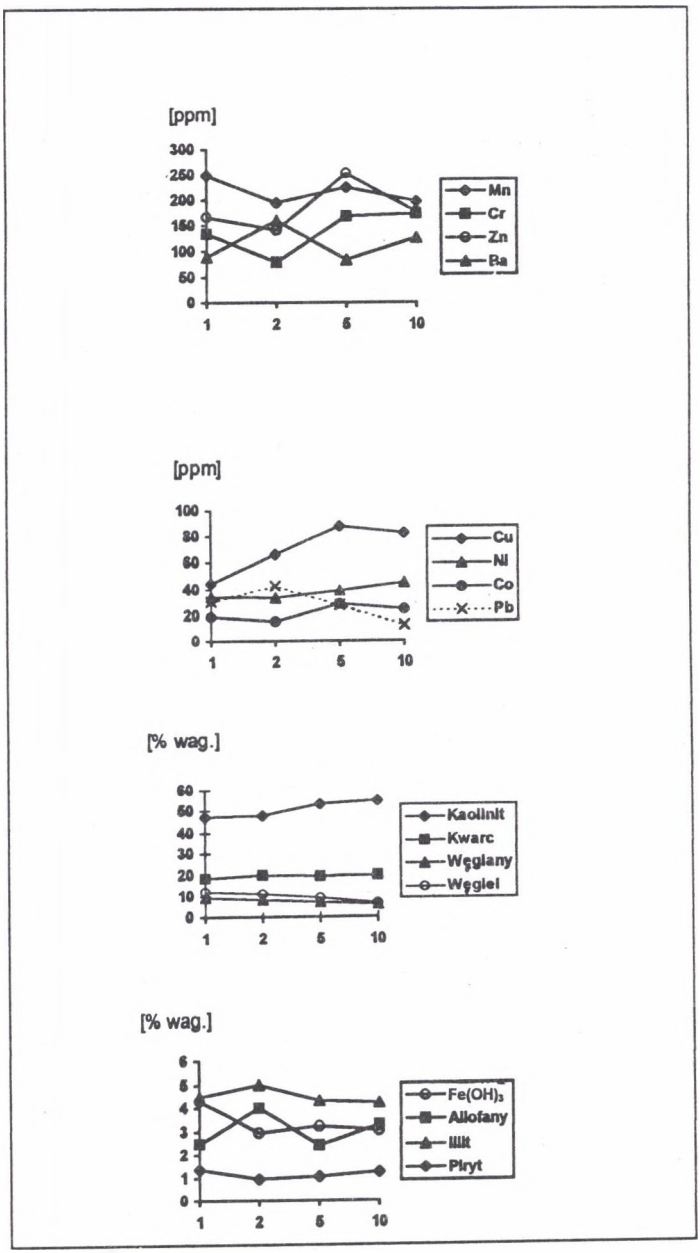
Tabela 3

Zawartości pierwiastków śladowych
w poszczególnych odpadach (w ppm)

Pierwiastek	Świeży	2-letni	5-letni	10-letni
Ag	20	2	2	1
Mn	249	195	226	197
Cu	44	67	88	83
Ni	34	33	39	45
Co	19	15	29	24
Cr	134	79	169	173
Cd	0,8	0,8	0,5	1
Zn	167	141	253	177
Pb	31	42	28	13
Ba	89	160	83	126



Rys.2. Zmienność zawartości składnika chemicznego w zależności od wieku odpadu. Objaśnienia jak na rys.1
Fig.2. Changes of chemical compunds contents in the wastes as a function of their storage time. Exploitations like fig.1



Rys.3. Zmienność zawartości pierwiastków śladowych oraz składników mineralnych w zależności od wieku odpadu. Ojaśnienia jak na rys.1

Fig.3. Changes of trace elements contents in the wastes as a function of their storage time. Exploitations like fig.1

Podsumowanie

W odpadach z KWK „Jankowice" ustalono ilościowo zróżnicowany skład mineralny w zależności od czasu ich składowania (tab.4). Dominującymi minerałami są kaolinit i kwarc, których sumaryczna zawartość stanowi od 60 (próbka z produkcji bieżącej i odpady 2-letnie) do ponad 70% (odpady 5- i 10-letnie), przy czym wyraźny wzrost zawartości kaolinitu zaznacza się w kierunku odpadów starszych, natomiast zawartość kwarcu jest zbliżona, niezależna od wieku odpadów. Zróżnicowanie wraz z wiekiem ujawnia się w zawartości węglanów - dostrzega się spadek ich sumarycznej zawartości z 8 - w próbce 2-letniej, do około 6% - w odpadach 10-letnich. Przeliczona zawartość wodorotlenków żelaza wykazuje tendencję do wzrostu zawartości tego składnika w odpadach 5-letnich. Zauważa się także, że zawartość pirytu jest wyższa w odpadach świeżych, spada w odpadach starszych, co świadczy o związaniu siarki w siarczanach. Zaznacza się wyraźny spadek zawartości węgla z ponad 12% w odpadach świeżych do ok.6% w najstarszych.

Tabela 4

Zawartości składników mineralnych
w poszczególnych próbkach (% wag.)

Składnik	Odpady			
	Świeży	2-letni	5-letni	10-letni
Kaolinit	47,27	47,80	53,36	55,28
Kwarc	18,62	20,24	19,65	20,38
Syderyt	3,40	2,27	2,50	2,45
Dolomit	3,87	3,70	3,04	2,55
Kalcyt	2,10	2,08	1,30	1,25
Wodorotl.żelaza	4,30	2,96	3,22	3,04
Allofany	2,50	3,99	2,42	3,27
Illit	4,50	5,02	4,32	4,22
Piryt	1,37	0,96	1,07	1,25
Węgiel	12,07	10,98	9,12	6,31
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

Z przeprowadzonych badań wynika, że próbki odpadów pochodzące z produkcji bieżącej oraz pochodzące ze składowiska o różnym czasie składowania różnią się między sobą zarówno pod względem składu chemicznego, jak i mineralnego (rys.2 i 3). Zróżnicowanie to wynika z ciągłego oddziaływania czynników atmosferycznych na składowane odpady. Wydaje się, że

przepalenie materiału na składowisku może dodatkowo wpływać na to zróżnicowanie, czego przejawy obserwowano w odpadach 5-letnich.

Zawartość metali ciężkich jest zróżnicowana, nieznaczne wahania w ich zawartości w zwałowisku mogą być związane:

- ze zmienną podatnością pierwiastków na ługowanie.
- z sorpcją pierwiastków przez minerały ilaste,
- ze składowaniem na zwałowisku odpadów pochodzących z różnych stratygraficznie utworów, zawierających zmienne ilości tych składników.

Obserwowana zmienność składu mineralnego i zawartości pierwiastków śladowych może wynikać nie tylko ze zróżnicowania składu petrograficznego odpadów i czynników atmosferycznych, ale również ze zmieniającego się w czasie infiltracji w składowisku na różnych głębokościach chemizmu wód opadowych.

LITERATURA

1. Chodyniecka L., Orłowski J.: Wpływ starych zwałowisk odpadów górniczych węgla kamiennego na środowisko (na przykładzie KWK „Matylda" w Świętochłowicach). III Ogólnopolska konferencja naukowa pt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy środowiska", Koszalin 1997.
2. Goszcz A.: Wpływ eksploatacji węgla w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym na środowisko. Przegląd Geologiczny Nr 7, 1993.
3. Stoch L.: Minerały ilaste. Wyd. Geolog., Warszawa 1974.
4. Szczepańska J., Szczepański A.,Wolski P.: Zmienność składu chemicznego roztworów porowych odpadów górnictwa węglowego w aspekcie prognozowania ich wpływu na środowisko wodne. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, T.9, Z. 1, 1993.

Recenzent: Doc. dr hab. Lubomira Zawiślak

Wpłynęło do Redakcji 5.06.1997 r.

Abstract

Current coal exploitation in „Jankowice"coal mine comprises the Saddle and the Ruda coal-bearing beds, with seams no. 401/1 - 507. Certain coal seams from the Orzesze beds were also exploited here in the past.

The aim of the investigations was to observe changes occurring in the waste deposits, obtained from coal processing plant, due to the time of their storage. The sampled wastes are either fresh or are two-, five- or ten years of age. The wastes stored on the deposition site come mainly from the slurry - 76% and from the settler - 17% and still 7% of wastes comes from coal floatation process. The material is loose, showing variable size of grains and petrographic composition. In such non-homogenous material certain changes in chemical and mineral composition occur due to atmospheric exposure. The samples of the weight of several tens of kilograms were averaged, disintegrated and reduced to a bulk of about 2 kg and on such preparates different analyses were performed comprising: microscopic analysis, chemical analysis with evaluation of elements having negative environmental impact, X-ray and thermal analyses. Results of the analyses allowed calculation of average mineral composition of particular waste samples.

For the wastes from „Jankowice" coal mine a quantitative estimation of mineral composition of particular samples depending on the time of their storage has been estimated. Predominating minerals are kaolinite and quartz constituting together from 60% (currently deposited and two - year old wastes) to 70% (five- and ten-year old wastes) of the deposit. Distinct increase in kaolinite content is proportional to the age of deposits whrereas quartz content is constant, independently on the age. The reduction in carbonates content with age has been noted - from 8% in two-year old deposits to 6% in ten-year old waste deposits. Recalculated content of iron hydroxides is highest in five-year old wastes. Also, pyrite content grows towards this in older deposits from 0.94% to 1.20%. In reverse, the coal content decreases from 12 % in fresh deposits to 6 % in the oldest wastes.

The performed investigations proved that the samples of fresh waste deposits differ in chemical and mineral composition from the samples stored for certain time on deposition sites.
The difference is a result of continuous influence of atmospheric factors on deposited wastes. It is also possible that secondary overburning of the wastes on the sites could additionally influence composition of the wastes which has been observed for five-year old deposits.

Observed chemical and mineral variability of the waste deposits and trace elements content can be not only a result of non-homogenous, primary, petrographic composition or the influence of atmospheric factors, but it may also occur due to varying chemism of rain waters infiltrating down in the deposits to different depths.