

Małgorzata SOWA
Politechnika Śląska, Gliwice

ZAWARTOŚĆ JONÓW CHLORKOWYCH I SIARCZANOWYCH W ODPADACH WYBRANYCH KOPALŃ WĘGLA KAMIENNEGO W ASPEKcie ICH ODDZIAŁYWANIA NA ŚRODOWISKO

Streszczenie. Badaniami objęto odpady z robót przygotowawczych i przeróbcze z 4 kopalń (12 próbek). Na podstawie badań laboratoryjnych ługowania odpadów określono przebieg ługowania Cl^- i SO_4^{2-} oraz mineralizację. Największą ilość rozpuszczalnych składników zawierają odpady poflotacyjne od 1,03 do 1,15%, przeróbcze drobnoziarniste od 0,60 do 0,66%, gruboziarniste od 0,35 do 0,46%, z robót przygotowawczych 0,43 do 0,64%. We wszystkich rodzajach odpadów największy udział mają chlorki, od 30 do 50%, udział siarczanów wynosi od 11 do 23%, największą ilość stanowią w odpadach flotacyjnych. Czas ługowania w warunkach naturalnych zależy od ilości odpadów i powierzchni składowania; bezpieczniejsze jest składowanie na większych obszarach.

CHLORIDE AND SULPHATE IONS CONTENT IN THE COAL MINING WASTE MATERIAL IN ASPECT OF INTERACTION ON ENVIRONMENT

Summary. The research was carried on development work scraps and coal preparation scraps from 4 coal mines (12 samples). Basing on laboratory analysis there were determined the course of leaching process of Cl^- and SO_4^{2-} and the mineralization. The biggest amount of dissolved components is present in flotation wastes (1,03-1,15%). Fine-grained coal preparation scraps include 0,60-0,66%, coarse-grained coal preparation scraps 0,35-0,46% and development work scraps 0,43-0,64%. In all types of the waste material the predominating are chlorides (30-50%). Sulphates are present in 11 to 23%, and the most important are in flotation waste material. Duration of leaching in natural conditions is determined by the amount of waste material and the surface of storage. Depositing is safe on greatest surfaces.

1. Wprowadzenie

Ilość odpadów wytwarzanych obecnie przez górnictwo węgla kamiennego wynosi ok. 70 mln Mg rocznie, co stanowi ok. 43% wszystkich wytwarzanych w Polsce odpadów. Dotychczas na składowiskach zdeponowano ok. 800 mln Mg odpadów górniczych [5]. Obecnie ilość odpadów deponowanych na składowiskach zmniejszyła się do 18% odpadów wytwarzanych. Pozostała ilość jest wykorzystywana m. in. do [1]:

- robót rekultywacyjnych,
- robót inżynierskich,
- produkcji materiałów budowlanych,
- nawożenia i melioracji gleb,
- odzyskiwania węgla.

Możliwości wykorzystania odpadów zależą od ich składu chemicznego oraz własności fizykomechanicznych [1]. Największą ilość odpadów stosuje się do budowy dróg, wałów przeciwpowodziowych, nasypów, niwelowania terenów, zasypywania zalewisk.

Taki kierunek rekultywacji stanowi również pewien sposób deponowania odpadów w terenie i oddziaływania na środowisko wodne. Celem badań jest określenie stopnia i rodzaju tego oddziaływania. Zależy ono od rodzaju odpadów, ich ilości, składu chemicznego, a w szczególności od zawartości składników rozpuszczalnych, z których w odpadach dominują sole chlorkowe i siarczanowe.

Skład petrograficzny i chemiczny odpadów jest zróżnicowany i zależy od warunków geologicznych eksploatowanego złoża.

Podstawowymi typami skał w odpadach są: iłowce stanowiące do 70%, mułowce w ilości mniejszej niż 40% i piaskowce stanowiące 13 – 15 % masy odpadów [5].

Wyróżnia się następujące rodzaje odpadów:

- z robót przygotowawczych średnio ok. 6% odpadów,
- przeróbcze, stanowiące ok. 94% masy odpadów, które dzielą się na: gruboziarniste, drobnoziarniste i poflotacyjne.

Skład chemiczny odpadów jest podobny. Istotna różnica dotyczy substancji węglowej i siarki całkowitej, której zawartość jest najwyższa w odpadach drobnoziarnistych i poflotacyjnych, przekraczając 1% [2].

Zawartość siarki niewątpliwie ma wpływ na zawartość siarczanów ługowanych z odpadów [6]. Sole chlorkowe pochodzą z wód porowych zawartych w skałach

towarzyszących pokładom węgla. Ich ilość jest wprost proporcjonalna do głębokości eksploatacji, z którą zwiększa się zasolenie wód [3].

2. Cel, zakres i metodyka badań

Celem badań było określenie na podstawie badań laboratoryjnych ilości i sposobu ługowania jonów chlorkowych i siarczanowych z odpadów górniczych, a także określenie ładunku soli, które mogą migrować do wód z odpadów zdeponowanych na powierzchni.

Badaniami objęto następujące odpady z kopalń:

KWK Sośnica – Makoszowy – Ruch Makoszowy:

- przeróbcze drobnoziarniste (próbka 1)
- przeróbcze gruboziarniste (próbka 2)

KWK Sośnica – Makoszowy – Ruch Sośnica:

- poflotacyjne (próbka 3)
- przeróbcze gruboziarniste (próbka 4)
- przeróbcze gruboziarniste (próbka 5)

KWK Polska – Wirek:

- przeróbcze drobnoziarniste (próbka 6)
- przeróbcze gruboziarniste (próbka 7)
- z robót przygotowawczych (próbka 8)

KWK Szczygłowice

- poflotacyjne (próbka 9)
- przeróbcze gruboziarniste (próbka 10)
- z robót przygotowawczych (próbka 11)

KWK Chwałowice:

- z robót przygotowawczych (próbka 12)

Badania wykonano wg testu wymywalności zgodnie z normą PN-Z-15009. Każdy odpad (próbka 1 – 12) o masie 100 g zalano wodą destylowaną w ilości 1 dm³ i ługowano 1 dobę, ekstrakty wodne zlewano, a próbki zalewano ponownie, powtarzając czynność po 10 i 60 dobach.

Każdą próbkę wody z ługowania poddano analizie chemicznej [4], oznaczając:

- mineralizację, metodą wagową, wg PN-78/C-04541,
- chlorki, metodą miareczkową Mohra, wg PN-69/C-04552,
- siarczany, metodą wagową, wg PN-71/C-04561.

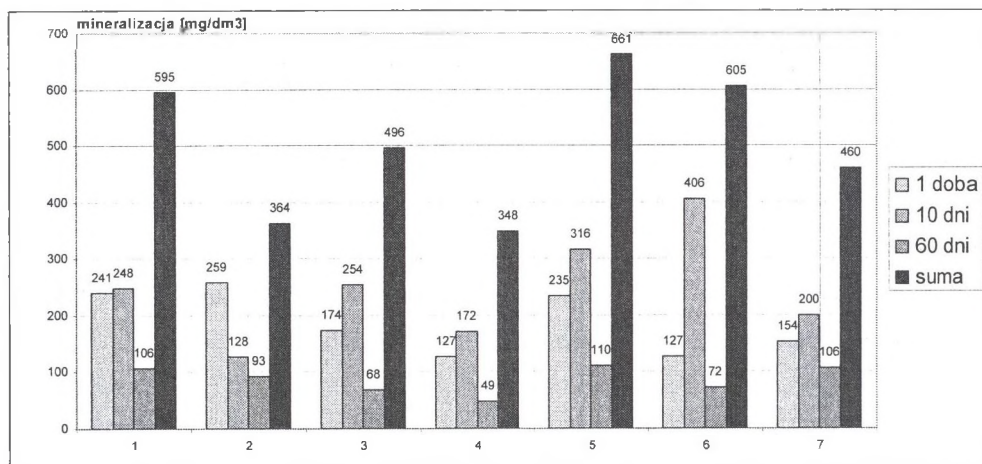
3. Wyniki badań

Wyniki badań rozpuszczalności odpadów w wodzie na podstawie mineralizacji: zawartości Cl^- i SO_4^{2-} w ekstraktach wodnych, przedstawiono w tablicy 1 i na rys. 1 i 2.

Tablica 1

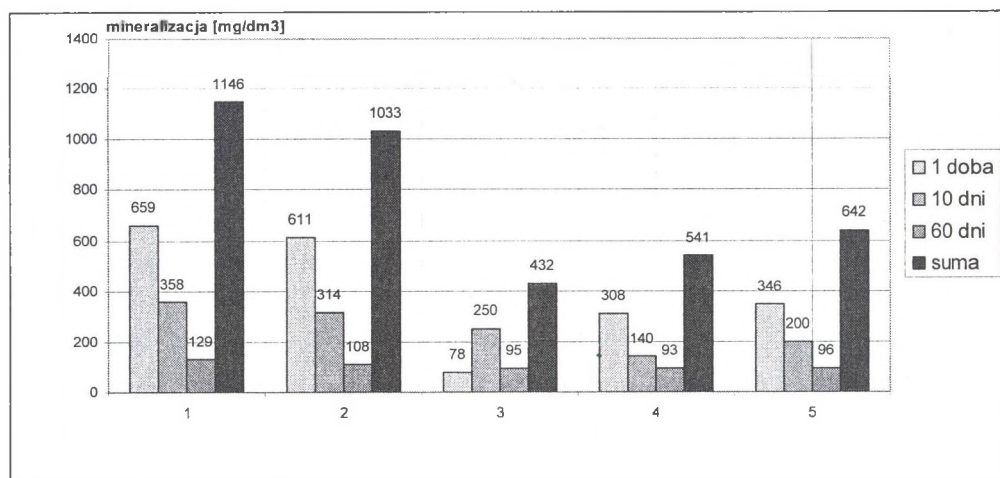
Wyniki badań laboratoryjnych ługowania odpadów

| Rodzaj oznaczenia | Mineralizacja [mg/dm^3] | | | Chlorki Cl^- [mg/dm^3] | | | Siarczany SO_4^{2-} [mg/dm^3] | | |
|---|-----------------------------|-------|-------|------------------------------|--------|------|-------------------------------------|------|------|
| | 1 | 10 | 60 | 1 | 10 | 60 | 1 | 10 | 60 |
| Czas ługowania [d] | | | | | | | | | |
| Rodzaj odpadów | | | | | | | | | |
| KWK Sośnica - Makoszowy Ruch Makoszowy | | | | | | | | | |
| 1)przeróbcze drobne | 241,0 | 248,0 | 106,0 | 117,15 | 110,65 | 34,2 | 24,7 | 19,3 | 8,6 |
| 2)przeróbcze grube | 259,0 | 128,0 | 93,0 | 145,5 | 44,2 | 7,1 | 17,3 | 23,0 | 15,6 |
| Ruch Sośnica | | | | | | | | | |
| 3)połtacyjne | 659,0 | 358,0 | 129,0 | 188,2 | 149,7 | 10,7 | 147,7 | 44,8 | 35,4 |
| 4)przeróbcze grube | 174,0 | 254,0 | 68,0 | 60,4 | 87,1 | 5,3 | 22,2 | 14,8 | 12,0 |
| 5)przeróbcze grube | 127,0 | 172,0 | 49,0 | 74,5 | 76,0 | 7,1 | 12,3 | 10,7 | 2,1 |
| KWK Polska-Wirek | | | | | | | | | |
| 6)przeróbcze drobne | 235,0 | 316,0 | 110,0 | 96,15 | 137,1 | 13,6 | 34,9 | 16,5 | 14,8 |
| 7)przeróbcze grube | 127,0 | 406,0 | 72,0 | 61,3 | 195,3 | 10,7 | 25,5 | 5,3 | 7,0 |
| 8)z robót przygotowawczych | 87,0 | 250,0 | 95,0 | 35,5 | 113,6 | 3,6 | 23,4 | 8,2 | 15,6 |
| KWK Szczygłowice | | | | | | | | | |
| 9)połtacyjne | 611,0 | 314,0 | 108,0 | 227,2 | 51,5 | 14,2 | 106,9 | 70,8 | 60,5 |
| 10)przeróbcze | 154,0 | 200,0 | 106,0 | 63,9 | 85,3 | 13,6 | 45,6 | 6,6 | 15,2 |
| 11)z robót przygotowawczych | 308,0 | 140,0 | 93,0 | 126,5 | 54,2 | 7,1 | 30,4 | 7,0 | 22,6 |
| KWK Chwałowice | | | | | | | | | |
| 12)z robót przygotowawczych | 346,0 | 200,0 | 96,0 | 149,7 | 87,1 | 5,3 | 85,1 | 23,4 | 28,8 |



| | | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1, 2 – KWK Sośnica Ruch Makoszowy | 3, 4 – KWK Sośnica Ruch Sośnica | 5, 6 – KWK Polska-Wirek | 7 – KWK Szczygłowice |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------|

Rys. 1. Ilość wylugowanych części rozpuszczalnych z odpadów przerobczych
Fig. 1. Amount of soluble elements leached out of coal preparation work scraps



| | | | | |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|
| 1. KWK Sośnica Ruch Sośnica | 2. KWK Szczygłowice | 3. KWK Polska-Wirek | 4. KWK Szczygłowice | 5. KWK Chwałowice |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|

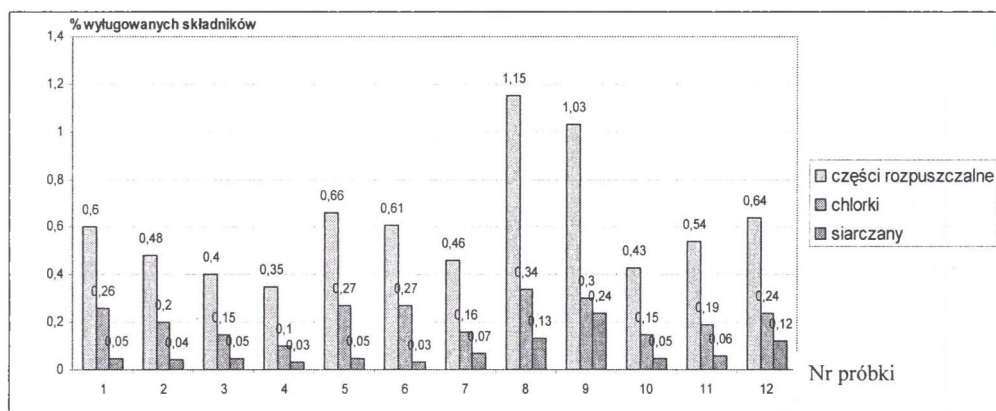
| | |
|------------------------------|--------------------------|
| 1, 2 [odpady poflotacyjne] | 3, 4, 5 [skała płonna] |
|------------------------------|--------------------------|

Rys. 2. Ilość wylugowanych części rozpuszczalnych z odpadów poflotacyjnych i z robót przygotowawczych
Fig. 2. Amount of soluble elements leached out of flotation waste material and development works scraps

Odpady przerobcze drobnoziarniste zawierają dość znaczną ilość części rozpuszczalnych: 661 mg/dm³ (próbka 6) i 595 mg/dm³ (próbka 1) z kopalń: Polska – Wirek i Sośnica – Makoszowy.

Odpady gruboziarniste zawierają odpowiednio mniejsze ilości rozpuszczalnych składników od 348 do 496 mg/dm³. Wyjątek stanowią odpady z KWK Polska – Wirek, które zawierają 605 mg/dm³.

Części rozpuszczalne w odpadach przerobczych drobnoziarnistych stanowią od 0,60 do 0,66%, z czego chlorki 0,26 – 0,27% i siarczany ok. 0,05 % (rys. 3).



Rys. 3. Procentowy udział chlorków, siarczanów i całkowitej ilości części rozpuszczalnych w odpadach
Fig. 3. Quota of chlorides, sulphates and total amount of soluble elements in waste material

Odpady przerobcze gruboziarniste zawierają od 0,35 do 0,46% części rozpuszczalnych, w tym chlorków od 0,15 do 0,20% i siarczanów od 0,03 do 0,07%. Największy udział części rozpuszczalnych mają odpady poflotacyjne (rys. 2), od 1033 do 1146 mg/dm³, co stanowi od 1,03 do 1,15% masy odpadów. Chlorki stanowią od 0,30 do 0,34% i siarczany od 0,13 do 0,24%.

Odpady z robót przygotowawczych zawierają od 432 do 642 mg/dm³ rozpuszczalnych składników, które stanowią od 0,43 do 0,64% masy odpadów, udział chlorków od 0,15 do 0,24% i siarczanów od 0,05 do 0,12%.

W odpadach przerobczych drobno- i gruboziarnistych chlorki stanowią ok. 50% wszystkich części rozpuszczalnych, natomiast zawartość siarczanów nie przekracza 15%.

W odpadach z robót przygotowawczych chlorki stanowią od 35 do 37% części rozpuszczalnych, natomiast siarczany do ok. 19%.

W odpadach poflotacyjnych chlorki stanowią ok. 30% części rozpuszczalnych, natomiast siarczany od 11 do 23%.

We wszystkich rodzajach odpadów największy udział w składnikach rozpuszczalnych mają chlorki, natomiast największą ilość siarczanów zawierają odpady poflotacyjne.

Przebieg ługowania odpadów w czasie przedstawia rys. 4.

Po 1 dobie z odpadów przerobczych wyługowano średnio 37,3% składników rozpuszczalnych, z odpadów z robót przygotowawczych 45,9% a z odpadów poflotacyjnych 56,3%. Po 10 dobach ze wszystkich rodzajów odpadów wyługowano ponad 80% składników.

Ponieważ po 60 dobach mineralizacja ekstraktów wodnych była bardzo mała (od 49 do 129 mg/dm³), przyjęto, że po tym czasie wszystkie składniki przeszły do roztworu i ługowanie zostało zakończone.

Ługowanie części rozpuszczalnych z odpadów przebiega dość szybko, co związane jest z największym udziałem łatwo rozpuszczalnych soli chlorkowych. Po 1 dobie najwięcej składników wyługowano z odpadów poflotacyjnych, co związane jest niewątpliwie z dużym rozdrobnieniem tych odpadów.

Podsumowując, można stwierdzić, że mimo iż odpady pochodzą z różnych kopalń, te same rodzaje odpadów charakteryzują się podobnymi właściwościami. Odpady przerobcze (drobne i grube) oraz z robót przygotowawczych zawierają dużo mniejszą ilość składników rozpuszczalnych (od 0,35 do 0,66%) niż odpady poflotacyjne, a także udział w nich siarczanów jest dużo niższy. Lokowane w środowisku będą wpływały w mniejszym stopniu na mineralizację wód w ich otoczeniu niż odpady poflotacyjne, które oprócz jonów chlorkowych zawierają również znaczne ilości siarczanów.

4. Ładunki soli zawarte w odpadach

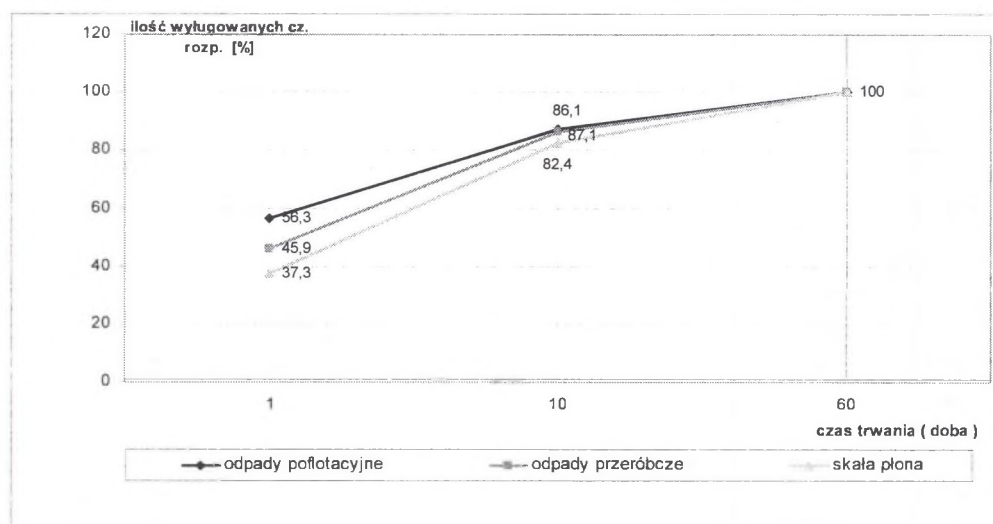
Ilość soli w poszczególnych odpadach, wytwarzanych w czasie 1 doby, obliczono na przykładzie KWK Szczygłowice (tabl. 2).

W kopalni powstaje w czasie 1 doby następująca ilość odpadów:

- przerobcze drobno- i gruboziarniste w ilości 8200 Mg/d,
- poflotacyjne w ilości 2000 Mg/d,
- z robót przygotowawczych w ilości 27,7 Mg/d.

Odpady te zawierają łącznie 58,5 Mg soli, z czego 37,72 Mg znajduje się w odpadach przeróbczych ze względu na ich największą ilość.

Ilość chlorków wynosi 19,2 Mg, a siarczanów 6,2 Mg. Mimo iż odpadów poflotacyjnych jest 4-krotnie mniej niż przeróbczych, ilość w nich siarczanów jest 4-krotnie wyższa i wynosi 4,8 Mg.



Rys. 4. Przebieg ługowania w czasie składników rozpuszczalnych z odpadów
Fig. 4. Course of leaching soluble elements out of waste material in time

Tablica 2

Ładunki soli w odpadach KWK Szczygłowice

| Rodzaj odpadów | Przeróbczne | Poflotacyjne | Z robót przygotowawczych |
|-------------------------------------|-------------|--------------|--------------------------|
| Ilość odpadów [Mg/d] | 8200 | 2000 | 29,7 |
| Ilość części rozpuszczalnych [%] | 0,46 | 1,03 | 0,54 |
| Ilość części rozpuszczalnych [Mg/d] | 37,72 | 20,60 | 0,16 |
| Ilość chlorków CL [Mg/d] | 13,12 | 6,00 | 0,06 |
| Ilość siarczanów SO_4^{2-} [Mg/d] | 1,40 | 4,80 | 0,02 |

5. Prognozowanie wpływu odpadów na jakość wód w rejonie ich deponowania

Wykorzystując wyniki badań wg testu wymywalności (tabl. 1), można obliczyć stężenie zanieczyszczeń w wodach kontaktujących się z odpadami w warunkach naturalnych. Należy uwzględnić rzeczywisty stosunek wody do odpadów, a także czas, w jakim składniki zostaną wyługowane.

Wzrost mineralizacji w wodach w warunkach naturalnych można obliczyć wg wzoru [7]:

$$M = C \cdot \frac{G}{Q} \quad (1)$$

gdzie:

M – mineralizacja opadów atmosferycznych infiltrujących przez odpady,

C – zawartość części rozpuszczalnych w odpadach wyznaczona wg testu wymywalności,

G – masa zdeponowanych odpadów,

Q – objętość infiltrujących opadów.

$$Q = F \cdot \omega \cdot \alpha \quad (2)$$

gdzie:

F – powierzchnia składowania [m²],

ω – ilość opadów atmosferycznych [mm/czas],

α – współczynnik infiltracji [0,2 ÷ 0,5].

Czas ługowania odpadów w warunkach naturalnych określa wzór [7]:

$$T = t_1 \cdot k \cdot \frac{G}{Q} \quad (3)$$

w którym:

t_1 – czas ługowania w warunkach laboratoryjnych,

k – stała wyrażająca stosunek wody do odpadów w warunkach laboratoryjnych, wg testu wymywalności $k=10$.

Przyjmując

$\omega=0,7$ m/rok – średni opad w GZW,

$$\alpha=0,35,$$

$$G=3,7 \text{ mln Mg/rok (KWK Szczygłowice),}$$

$$F_1=1\text{km}^2=10^6\text{m}^2,$$

$$F_2=0,5\text{km}^2=0,5\cdot 10^6\text{m}^2,$$

$$t_1 - \text{czas ługowania (ponad 80 \% składników)} = 10 \text{ dni,}$$

obliczono:

$$T_1=4,1 \text{ roku,}$$

$$T_2=8,2 \text{ roku.}$$

Czas ługowania jest wprost proporcjonalny do ilości odpadów i odwrotnie proporcjonalny do powierzchni składowania. Odpady składowane na niewielkich powierzchniach powodują większą koncentrację składników w infiltrujących przez nie opadach oraz dłuższy czas ich wymywania, ponieważ ilość opadów atmosferycznych na niewielką powierzchnię również jest mała.

Obliczając ze wzoru (1) mineralizację wód opadowych infiltrujących przez odpady, uzyskano następujące wyniki:

- odpady przerobcze:

$$C = 0,46\% = 0,0046$$

$$G = 8200 \text{ Mg/d} = 2,99\cdot 10^6 \text{ Mg/rok}$$

$$Q_1 = 245000 \text{ m}^3/\text{rok (powierzchnia składowania } F_1= 1\text{km}^2)$$

$$Q_2 = 122500 \text{ m}^3/\text{rok (powierzchnia składowania } F_2= 0,5\text{km}^2)$$

$$M_1 = 56,2 \text{ g/dm}^3$$

$$M_1 = 112,4 \text{ g/dm}^3$$

- odpady poflotacyjne:

$$C = 1,03\% = 0,0103$$

$$G = 2000 \text{ Mg/d} = 0,73\cdot 10^6 \text{ Mg/rok}$$

$$Q_1 \text{ i } Q_2 \text{ j. w.}$$

$$M_1 = 30,7 \text{ g/dm}^3$$

$$M_2 = 61,4 \text{ g/dm}^3$$

- z robót przygotowawczych:

$$C = 0,54\% = 0,0054$$

$$G = 29,7 \text{ Mg/d} = 10,84\cdot 10^6 \text{ Mg/rok}$$

Q_1 i Q_2 j. w.

$$M_1 = 0,24 \text{ g/dm}^3$$

$$M_2 = 0,48 \text{ g/dm}^3$$

Na mineralizację wód infiltrujących przez odpady wpływa ich ilość, procentowa zawartość części rozpuszczalnych oraz powierzchnia składowania. Im większa powierzchnia deponowania odpadów, tym mniejsza mineralizacja wód.

Odpady przerobcze i poflotacyjne powodują mineralizację znacznie przekraczającą dopuszczalną, równą 2 g/dm^3 zgodnie z rozporządzeniem Ministra Ochrony Środowiska (DzU nr 116 z 5.XI.1991 r.).

Najmniejsze oddziaływanie na środowisko wodne wykazują odpady z robót przygotowawczych.

6. Wnioski

1. Ilość i rodzaj soli ługowanych z odpadów kopalnianych zależą od ich ilości, rodzaju oraz powierzchni deponowania.
2. Odpady górnicze zawierają od 1,15% do 0,35% składników rozpuszczalnych, w tym chlorki stanowią od 0,15% do 0,66%, a siarczany od 0,03% do 0,24%. Największa ilość soli zawarta jest w odpadach poflotacyjnych, a najmniejsza w przerobczych gruboziarnistych.
3. We wszystkich rodzajach odpadów największy udział mają chlorki, od 30 do 50%, największą ich ilość zawierają odpady przerobcze. Udział siarczanów wynosi od 11 do 23%, największą ilość zawierają odpady poflotacyjne.
4. Czas ługowania odpadów w warunkach laboratoryjnych jest krótki. Po 1 dobie wyługowano od 37,3 do 56,3% składników rozpuszczalnych, po 10 dobach ponad 80%. Najszybciej przebiega ługowanie odpadów poflotacyjnych ze względu na ich duże rozdrobnienie.
5. Ładunek soli zawarty w odpadach (na przykładzie KWK Szczygłowice) jest bardzo duży i wynosi 58,2 Mg/d, w tym chlorków 19,2 Mg/d i siarczanów 6,2 Mg/d. Największy ładunek zawierają odpady przerobcze, najmniejszy odpady z robót przygotowawczych. Zależy on przede wszystkim od ilości wytwarzanych odpadów.

6. Czas ługowania soli zawartych w odpadach przez opady atmosferyczne w warunkach naturalnych wynosi od kilku do kilkudziesięciu lat i jest tym dłuższy, im mniejsza jest powierzchnia składowania.
7. Mineralizacja wód kontaktujących się z odpadami jest bardzo wysoka, do kilkudziesięciu g/dm³ i zależy od rodzaju i ilości odpadów oraz powierzchni deponowania. Im większa powierzchnia, tym mniejsza mineralizacja wód.
8. Wykorzystywanie odpadów do prac rekultywacyjnych, budowy dróg i nasypów jest bezpieczniejsze niż deponowanie na składowiskach, które zajmując małe powierzchnie, bardziej negatywnie oddziałują na środowisko wodne.

BIBLIOGRAFIA

1. Grabowska K., Sowa M.: Ekologiczna ocena wykorzystania odpadów pogórnictwa z kopalń GSW SA dla celów inżynierjino – rekultywacyjnych. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Górnictwo z. 241, Gliwice 1999.
2. Grabowska K., Sowa M.: Własności fizykochemiczne i hydrogeologiczne odpadów z wybranych kopalń węgla kamiennego. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Górnictwo z. 235, Gliwice 1997.
3. Grabowska K., Sowa M.: Czynniki wpływające na wielkość ładunku soli w wodach dołowych wybranych kopalń KHW. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Górnictwo z. 268, Gliwice 2005.
4. Hermanowicz W.: Fizykochemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1990.
5. Rosik-Dulewska Cz.: Podstawy gospodarki odpadami. PWN, Warszawa 2005.
6. Stefaniak S., Twardowska I.: Przemiany chemiczne w odpadach górniczych na przykładzie zwałowiska w Czerwionce – Leszczynach. Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Górnictwo i Geologia z. 3, Gliwice 2006.
7. Sztelak J.: Hydrogeologia górnicza i sposoby zwalczania zagrożeń wodnych w kopalniach podziemnych. Skrypt Pol. Śl. Nr 1343, Gliwice 1987.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka