

Jacek NOWAK

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

ZMIANY ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH I SKŁADNIKÓW ROZPUSZCZALNYCH W ODPADACH WĘGLOWYCH ZE SKŁADOWISKA Nr IV KWK NOWY WIREK

Streszczenie. Odpady powęglowe ulokowane na składowisku nr IV KWK „Nowy Wirek” cechują się zróżnicowaniem stopnia przemian termicznych. Przemianom tym towarzyszy zmiana koncentracji oraz zdolności migracji do środowiska pierwiastków śladowych i składników rozpuszczalnych. Ma to istotne znaczenie przy ocenie zagrożenia, jakie niesie wykorzystanie tych odpadów.

CONCENTRATION OF THE RARE ELEMENTS AND THE SOLUBLE COMPONENTS IN COAL WASTES FROM DUMP No IV OF NOWY WIREK COAL MINE

Summary. The coal wastes from the number IV dumping ground “Nowy Wirek” Coal Mine present variability in the stage of the thermal changes. During these processes also the concentration of the rare elements and the soluble components are changing. Moreover the ability of the migration of the rare elements and the soluble components to the environment is changing. It is very important for the estimation of hazards which can appear during the utilization of these wastes.

1. Wstęp

Główną grupę odpadów przemysłowych w woj. śląskim stanowią odpady z przemysłu wydobywczego. W roku 2002 przemysł górniczy wytwarzał 78,2% odpadów przemysłowych, powstających w tym województwie [1]. 97% odpadów górniczych stanowiły odpady z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego [2]. Obecnie jedynie 10% tych odpadów ulega składowaniu [1], pozostaje jednak olbrzymia ilość odpadów górniczych zdeponowanych na zwalówiskach w ciągu minionych dziesięcioleci. Liczba oraz lokalizacja wszystkich starych zwalówisk nie jest dokładnie zinwentaryzowana. Szacuje się, iż na kilkudziesięciu

zwałowiskach znajduje się 554,360 mln Mg odpadów powęglowych, co stanowi 71 % ogólnej liczby nagromadzonych odpadów przemysłowych w województwie śląskim [2]. Wiele z nich uległo przemianom termicznym.

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w budownictwie drogowym znajduje kruszywo uzyskiwane z przepalonych zwałowisk odpadów kopalnianych. Wiąże się to z niskim kosztem pozyskania materiału i jego rozpowszechnieniem na Górnym Śląsku, a także z dążeniem do rekultywowania terenu składowisk poprzez ich likwidację [3]. Z tych względów przedmiotem badań są często parametry technologiczne uzyskiwanego kruszywa, nie uwzględniające przeważnie analiz zawartości pierwiastków śladowych w odpadach powęglowych oraz możliwości ich migracji. Celem badań, których wyniki przedstawiono poniżej, było wykazanie, że na zawartość pierwiastków śladowych w odpadach oraz na ich zdolność przechodzenia do roztworów może mieć wpływ stopień ich przepalenia.

2. Metodyka i zakres badań

Na składowisku nr IV KWK „Nowy Wirek” znajdują się odpady zaliczane wg Skarżyńskiej [4] do bardzo zwietrzałych. Są one w znacznej mierze przepalone, pochodzą głównie z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego [5]. W wyniku przeprowadzonych obserwacji terenowych stwierdzono występowanie na zwałowisku trzech stref o zróżnicowanym stopniu oddziaływania termicznego.

1. **Strefa skał makroskopowo nieprzeobrażonych** tworzy nieregularną warstwę przy powierzchni zwałowiska oraz warstwy i soczewy w głębszych partiach zwałowiska. Ma ona barwę szaro–czarną. Skały nie wykazują makroskopowych efektów przemian termicznych. Można wśród nich rozpoznać ilowce, mułowce, piaskowce i okruchy węgla.
2. **Strefa skał umiarkowanie przeobrażonych termicznie** zajmuje przeważającą część powierzchni zwałowiska. Materiał skalny występujący w tej strefie cechuje się zmienną barwą od beżowej do ceglasto–różowej. Spowodowana jest ona wypaleniem się substancji węglistej i utlenieniem związków Fe. Materiał skalny zachował pierwotne struktury i tekstury, co pozwala na identyfikację skał pierwotnych.
3. **Strefa skał intensywnie przeobrażonych termicznie** zawiera tzw. spieki, czyli konglomeraty okruchów skał na zewnątrz termicznie przeobrażonych, przetopionych i zeszklnych o zróżnicowanej wielkości. Barwa spieków jest silnie zmienna od brunatno–czerwonej do ciemnoczerwonej. Struktura przy powierzchni okruchów skalnych szklista, a w głębi afanitowa, tekstura zaś porowata lub zbita, czasami kierunkowa. Spieki

występują bez wyraźnego uporządkowania wśród utworów umiarkowanie przeobrażonych termicznie. Skały są ze sobą powiązane poprzez szkliwo występujące na ich powierzchni.

Na podstawie powyższych obserwacji wytypowano miejsca do pobrania próbek. Do badań pobrano 5 próbek materiału skalnego o masie 15 – 20 kg każda, reprezentujące odpady o różnym stopniu termicznego przeobrażenia. Pobrano także 2 próbki gliny z podłoża zwałowiska – jedną z bezpośredniego kontaktu ze składowanym odpadem (pr. 6), drugą z głębokości 1,5 m poniżej zwałowiska (pr. 7). Probki makroskopowo opisano, a następnie pokruszono i wydzielono próbki analityczne. W próbkach oznaczono zawartości pierwiastków śladowych: Zn, Pb, Cr, Ni, As, Cu, Cd oraz wykonano testy wymywalności. W uzyskanych wyciągach wodnych oznaczono poziom pierwiastków śladowych oraz składników rozpuszczalnych. Oznaczenia te wykonano metodą ICP–AES z wykorzystaniem spektrometru z plazmą wzbudzoną indukcyjnie JY 2000.

3. Charakterystyka zmienności zawartości pierwiastków śladowych i składników rozpuszczalnych

W badanych próbkach odpadów największą koncentrację wykazały pierwiastki Pb i Zn (tabl. 1). Zawartość Zn nie wykazała związku ze stopniem termicznego przeobrażenia próbek. Prawdopodobnie główny wpływ na zawartość cynku ma jego pierwotny udział w skałach deponowanych jako odpad, gdyż odpowiada wartościom uzyskiwanym dla świeżych odpadów przez innych badaczy [6,7,8]. Znacznie podwyższona zawartość Zn w próbce 6 wskazuje, że częściowo ulega on wymywaniu i migracji z wodami opadowymi, a następnie koncentracji w gliniastym podłożu.

Tablica 1

Wyniki analiz zawartości pierwiastków śladowych

Składnik	Zawartość w próbce [ppm]						
	1	2	3	4	5	6	7
Cynk	36,37	44,36	53,06	30,07	39,4	169,66	49,91
Ołów	433,56	47	209,4	5,15	120,53	5,7	35,25
Chrom	27,6	22,81	31,34	19,36	26,7	38,36	27,51
Nikiel	12,98	17,74	14,32	15,86	0,8	14,47	9,51
Arsen	0,94	6,62	0,36	6,24	6,48	0,31	0,62
Miedź	13,72	25,49	6,77	12,7	25,92	5,7	3,43
Kadm	0,62	0,33	1,07	0,22	0,52	0,44	0,62
Próbki ze strefy 1	Próbki ze strefy 2	Próbka o cechach przejściowych strefy 2 do 3				Gлина z podłoża	

Zawartość Pb w badanych próbkach jest bardzo zróżnicowana. W próbkach 1 i 3 ze strefy I zawartość ta znacznie przekracza wyniki uzyskiwane podczas badań skał ilastych i węgla przez innych badaczy [6,7,8], chociaż teoretycznie może ona dochodzić do dziesiątych części procentu [9], jednak w skałach towarzyszących pokładom węgla w GZW przeważnie nie odnotowuje się tak wysokich zawartości. Wyjaśnienie genezy i sposobu wiązania Pb wymaga dalszych badań na większej ilości próbek. Zwraca natomiast uwagę znacznie obniżona zawartość ołowiu w próbkach ze stref 2 i 3 (umiarkowanie i intensywnie przeobrażone). Wskazuje to, że ołów podczas procesów termicznych zostaje częściowo odprowadzony z odpadów. Nie stwierdzono wzbogacenia w ołów próbek gliny pobranych z podłoża.

Zwraca uwagę wielokrotne wzbogacenie próbek w różnym stopniu przepalonych w takie pierwiastki, jak: As i Cu przy jednocześnie obniżonej w nich zawartości Cd i Cr.

Oznaczona w próbkach zawartość Ni jest w nich podobna, z wyjątkiem najsilniej przepalonej próbki nr 5 o znacznie obniżonym udziale Ni. Zawartość tego pierwiastka zarówno w pr. 5, jak i innych może wskazywać prawdopodobnie na jej pierwotnie odmienny charakter petrograficzny. Można przypuszczać, że składniki, które uległy wzbogaceniu w próbkach przepalonych As i Cu, pierwotnie związane były z substancją organiczną, a poprzez jej wypalenie nastąpiło podwyższenie koncentracji tych pierwiastków.

W wyniku analizy wyciągów wodnych badanych próbek stwierdzono, iż największy udział wśród wymywanych jonów stanowią siarczany (tabl. 2).

Uzyskane wyniki porównano z wartościami dopuszczalnymi przy wprowadzaniu ścieków do wód lub gruntów określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi [10]. Wprawdzie rozporządzenie to bezpośrednio nie dotyczy czynników szkodliwych wprowadzanych do środowiska poprzez ich wymywanie z kruszyw, lecz zostało wykorzystane z uwagi na brak odpowiednich norm w tym zakresie.

Jak widać w tablicy 2, zawartość siarczanów w badanych wyciągach wodnych mieści się w granicach dopuszczalnych stężeń. Zwraca też uwagę maksymalna zawartość siarczanów w próbce nr 6, wskazująca na ich migrację, a następnie koncentrację w podłożu. Można także zauważyć ogólnie niższą zawartość siarczanów w wyciągach z odpadów przepalonych.

Tablica 2

Wyniki analiz składu wyciągów wodnych.

Składnik	Wartość dopuszczalna [mg/l] [10]	Zawartość w próbce [mg/l]						
		1	2	3	4	5	6	7
Chlorki	1000	7,1	7,1	14,2	7,1	7,1	49,7	42,6
Siarczany	500	77,34	52,66	78,99	75,7	45,25	255,07	51,84
Sód	800	1,11	0,99	2,29	1,19	0,81	25	13,4
Potas	80	0,37	0,13	0,37	0,29	0,12	1,87	0,08
Wapń	*	36,07	24,05	28,05	24,05	22,04	19,04	10,02
Magnez	*	12,76	6,08	16,42	10,94	9,73	68,7	4,86
Wodorowęglany	*	15,19	11,93	16,27	9,76	16,27	9,76	3,25
Cynk	1,5	1,36	1,35	1,35	**	1,35	1,4	1,38
Ółów	0,2	**	**	**	**	**	**	**
Chrom	0,5	0,87	**	0,87	**	0,87	0,87	0,88
Nikiel	0,5	0,37	0,38	0,39	0,38	**	0,41	0,4
Arsen	0,15	**	**	**	**	**	**	**
Miedź	0,5	0,44	0,07	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05
Kadm	0,4	**	**	**	**	**	**	**
Próbki ze strefy 1	Próbki ze strefy 2	Próbka o cechach przejściowych strefy 2 do 3		Gлина z podłoża	* - brak normy ** - poniżej gr. oznaczalności			

Wapń i magnez w największej ilości występują w wyciągach wodnych z próbek 1 i 3 reprezentujących warstwy nieprzepalone. Próbki z warstw przepalonych (2, 4 i 5) wykazały niższą zdolność do wymywania jonów wapnia. Można przyjąć, że w wyniku oddziaływania temperatury spada zdolność wymywania tych jonów z odpadów. Wyróżniająco wysoką zawartość Mg stwierdzono w wyciągu wodnym gliny z podłoża, co świadczy o jego migracji ze składowiska do podłoża.

Jony chlorkowe w wyciągach wodnych wykazały podobną, bardzo niską zawartość dla wszystkich próbek odpadów. Natomiast podwyższone zawartości tych jonów stwierdzono w wyciągach z próbek 6 i 7 z podłoża. Oznacza to, że w czasie wieloletniego zwałowania chlorki zostały całkowicie wymyte przez infiltrujące w zwałowisko wody opadowe. We wszystkich próbkach chlorki wykazywały zawartość znacznie poniżej wartości dopuszczalnej [10].

Spośród oznaczanych metali ciężkich, stanowiących potencjalne zagrożenie dla środowiska, największą wymywalność na tle zawartości w próbkach odpadów wykazał cynk. Jednak we wszystkich przypadkach mieścił się on w granicach norm.

W większości badanych próbek stwierdzono natomiast, że zawartość chromu całkowitego w wyciągach przekracza wartości dopuszczalne (wg normy 0,5 mg/l wartość oznaczona pow. 0,8 mg./l). W wyciągach wodnych nie stwierdzono występowania Pb, Cd ani As. Brak ołowiu w wyciągach wodnych, przy wysokim poziomie jego zawartości w odpadach, pozwala przypuszczać, iż występuje on w trudno rozpuszczalnych minerałach, z których nie jest uwalniany w warunkach pH, Eh stosowanych podczas badań. Podobnie można tłumaczyć brak arsenu w próbkach 2, 4 i 5. Zagadnienie dotyczące rozpoznania faz mineralnych, w których występują omawiane pierwiastki, będzie przedmiotem dalszych badań.

4. Podsumowanie

Wstępne wyniki badań wykazały znaczne zróżnicowanie w odpadach zawartości pierwiastków śladowych oraz pierwiastków śladowych i składników rozpuszczalnych w wyciągach wodnych.

- Przemiany termiczne zachodzące w odpadach z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego wpływają na zmianę koncentracji pierwiastków śladowych w odpadach. Obniżają zawartość Pb, Cr i Cd, a podnoszą As i Cu.
- Na podstawie analizy wyciągów wodnych nie stwierdzono wyraźnych zmian zdolności uwalniania pierwiastków śladowych z odpadów na skutek ich przepalenia.
- Przepalone odpady z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego cechują się niższą wymywalnością substancji rozpuszczalnych (wapń, magnez, siarczany, sól, potas, wodorowęglany) w stosunku do odpadów nieprzepalonych. Z uwagi na to odpady przepalone będą mniej uciążliwe dla środowiska niż odpady świeże.
- Zawartość chromu, z powodu przekroczenia dopuszczalnego poziomu wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, powinna być monitorowana w celu określenia potencjalnego zagrożenia dla środowiska.
- Badane odpady ze Zwałowiska Nr IV KWK „Nowy Wirek” wykorzystywane w budownictwie drogowym nie będą wywierać szkodliwego wpływu na środowisko.

LITERATURA

1. Stan środowiska w województwie śląskim w 2002 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Katowice 2003.
2. Plan gospodarki odpadami dla województwa śląskiego (www.silesia-region.pl).
3. Kotowski W.: Gospodarka odpadami oraz rekultywacja hałd kopalnianych Politechnika Opolska, Opole 2000.
4. Skarżyńska K.M.: Odpady powęglowe i ich zastosowanie w inżynierii lądowej i wodnej. Wyd. Akademii Rolniczej, Kraków 1997.
5. Dokumentacja składowiska do celów rekultywacji KWK Nowy Wirek, 1983.
6. Hanak B., Kokowska M. Próba określenia zależności pomiędzy składem chemicznym i wybranymi wskaźnikami geochemicznymi w skałach stropowych jako potencjalnych odpadach górniczych z niektórych pokładów warstw porębskich GZW.
7. Badania odpadów gruboziarnistych KWK Knurów pod względem ich wykorzystania w robotach inżynierskich z uwzględnieniem oceny oddziaływania na środowisko. Praca zbiorowa, GIG, Katowice 1996.
8. Adamczyk Z.: Studium petrograficzne włądek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych Niecki Jejkowickiej. Kraków 1998.
9. Miłaszewski Z., Gałuszka A.: Zarys geochemii środowiska. Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej, Kielce 2003.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 lipca 2004 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dziennik Ustaw 168, poz. 1763.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński