

Jacek NOWAK

Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej,

## WPŁYW STOPNIA PRZEobrażeń TERMICZNYCH ODPADÓW POWĘGLOWYCH NA ŁUGOWANIE SUBSTANCJI DO ŚRODOWISKA

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki testów wymywalności przeprowadzonych na odpadach powęglowych w różnym stopniu przeobrażonych termicznie. Wykazano, że stopień termicznego przeobrażenia, a zwłaszcza obecność szkliwa występującego w intensywnie termicznie przeobrażonych odpadach powęglowych wpływają na zmianę zdolności uwalniania do środowiska składników rozpuszczalnych i pierwiastków śladowych. Zawierające dużo szkliwa spieki wykazały wyższą zdolność do uwalniania Al, Co, Cr, Cu oraz Ni, z kolei w mniejszych ilościach wymywały się z nich K, Mg i Zn.

**Słowa kluczowe:** odpady powęglowe, odpady górnicze, odpady mineralne, przeobrażenia termiczne skał, spieki, szkliwo, pierwiastki śladowe, substancje rozpuszczalne, środowisko wodno-gruntowe.

## INFLUENCE OF THERMAL CHANGES DEGREE OF THE COAL WASTES ON LEACHING SUBSTANCES INTO ENVIRONMENT

**Summary.** The results of the entrainment leaching tests were presented in this article. Coal wastes characterize by different change degree were the subject of the entrainment leaching tests. It was shown that the degree of thermal change, especially the presence of glaze in the high thermal changed coal wastes affects on change of ability of discharge into environment dissolvable components and trace elements. Sinters contain lots of glaze present higher ability for the discharge of Al, Co, Cr, Cu and Ni and smaller ability for discharge of K, Mg and Zn.

**Keywords:** coal wastes, mining wastes, mineral wastes, thermal transformation of rocks, sinters, glaze, trace elements, dissolvable components, groundwater environment

## 1. Wprowadzenie

Odpady powęglowe zdeponowane na zwałowiskach mają skłonność do samozagrzewania się, samozapłonu i wywoływania pożarów endogenicznych. Procesy te zachodzą zwłaszcza na starych zwałowiskach, na których nie prowadzono profilaktyki przeciwpożarowej [1, 3, 12]. W wyniku pożarów temperatura wewnątrz zwałowiska wzrasta do kilkuset stopni Celsjusza, lokalnie może nawet przekraczać tysiąc stopni [2, 3, 13]. W efekcie zmianie ulegają skład mineralny oraz cechy petrograficzne odpadów.

Stwierdzono, że na obszarze GZW, na samoczynnie przepalonych zwałowiskach odpadów powęglowych można wyróżnić trzy strefy o zróżnicowanym stopniu przeobrażeń termicznych [5, 8, 9, 11]. Są to: strefa makroskopowo nieprzeobrażona termicznie (nieprzepalona), strefa umiarkowanie przeobrażona termicznie (przepalona) (rys. 1) oraz strefa intensywnie przeobrażona termicznie (spieki) [7, 8, 9]. Strefa nieprzeobrażona termicznie cechuje się obecnością dużej ilości substancji organicznej (węgla) oraz występowaniem minerałów charakterystycznych dla skał karbońskich GZW. W strefie umiarkowanie przeobrażonej termicznie stwierdzono brak lub niewielki udział substancji organicznej oraz utlenienie minerałów zawierających Fe, co nadaje odpadom z tej strefy charakterystyczną ceglastą barwę. W strefie intensywnie przeobrażonej termicznie obserwuje się całkowity zanik substancji organicznej i zanik minerałów ilastych, w miejsce których pojawiają się minerały wysokotemperaturowe, charakterystyczne dla metamorfizmu kontaktowego, oraz szklivo [7, 8, 9, 11].

Zmiany, jakie zaszły w odpadach na skutek oddziaływania termicznego, powodują zróżnicowaną zdolność odpadów do ługowania do środowiska składników rozpuszczalnych, w tym pierwiastków śladowych. Odpady powęglowe są obecnie stosowane jako substytut kruszyw naturalnych zwłaszcza w drogownictwie [10], stąd też istotne jest rozpoznanie skutków przeobrażeń termicznych tych odpadów w aspekcie ługowania do środowiska substancji rozpuszczalnych.

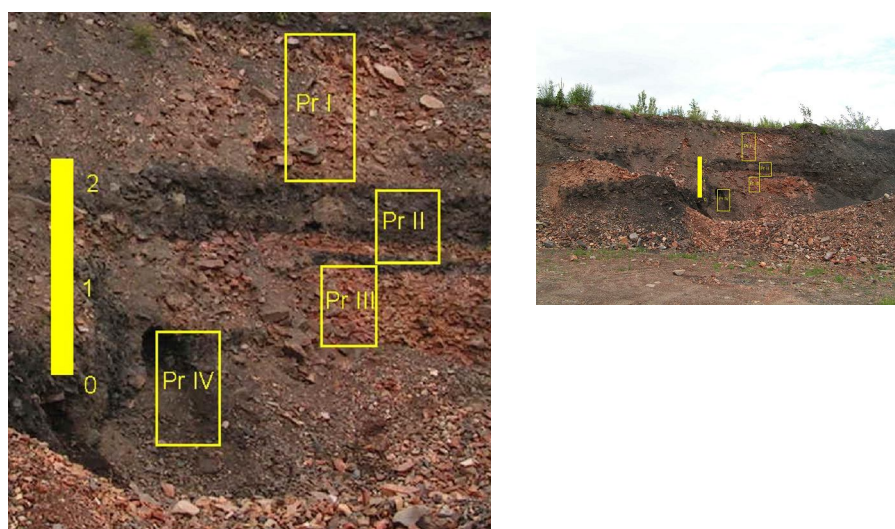
## 2. Metodyka badań

Prezentowane wyniki uzyskano w trakcie badań prowadzonych w latach 2007 – 2009 w ramach promotorskiego projektu badawczego N 52503532/3750.

W celu określenia wpływu stopnia przeobrażeń termicznych na zdolność migracji do środowiska składników rozpuszczalnych, w tym pierwiastków śladowych, pobrano 8 próbek odpadów powęglowych o masie od 10 do 15 kg każda. Opróbowanie wykonano na zwałowisku nr IV KWK „Nowy Wirek”. Zwałowisko to funkcjonowało w latach 1973 – 1986

i w tym czasie wielokrotnie następowały jego samozapłony, a znaczna część zdeponowanych odpadów uległa wówczas przeobrażeniu termicznemu [17, 18, 20].

Próbki zostały pobrane tak, aby materiał pochodził z bruzdy obejmującej odpad o takim samym stopniu przeobrażenia termicznego (rys. 1). Pobrano 2 próbki odpadów nieprzeobrażonych termicznie (nieprzepalonych) oraz po 3 próbki odpadów z dwu pozostałych stref. Na pobranym materiale przeprowadzono test wymywalności zgodnie z PN-Z-15009. W uzyskanych eluatach metodą klasyczną oznaczono stężenia:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , natomiast na spektrometrze ICP z plazmą sprzężoną indukcyjnie oznaczono zawartość: Al, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ni, Pb i Zn.



Rys. 1. Miejsce opróbowania: strefa nieprzeobrażona termicznie (nieprzepalona) – próbki II i IV oraz strefa umiarkowanie przeobrażona termicznie (przepalona) – próbki I i III

Fig. 1. The place where the samples were collected: zone not changed thermically (unburned) samples II and IV and samples I and III changed moderate thermically (burned)

### 3. Wyniki badań

Liczba jonów wylugowanych z odpadów podczas testów wymywalności jest niewielka (tab. 1 i 2). Spośród oznaczonych jonów w największej liczbie ługowany był jon siarczanowy, którego zawartość wahała się zwykle od 530 do 1950 mg/kg suchej masy, przy czym wyjątkiem jest próbka III, z której wylugowało się aż 9780 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /kg. Jest to związane z zawartością w niej minerałów wtórnych, głównie siarczanów [9].

Uzyskane wyniki są około dziesięciokrotnie niższe od publikowanych przez innych badaczy dla świeżych odpadów powęglowych [6, 14, 15]. Jest to spowodowane wieloletnim zwałowaniem odpadów, w czasie którego doszło do ługowania siarczanów przez wody opadowe [16].

Na podstawie analizy zawartości wapnia w eluatach stwierdzono, że  $\text{Ca}^{2+}$  łąguje się zwykle w ilości od 280 do 721 mg/kg suchej masy odpadu (tab. 2). Wyjątek stanowi próbka III, z której uległo wymyciu 3154 mg/kg. Jest to związane z obecnością w niej wtórnego gipsu [9]. Nie stwierdzono wyraźnego wpływu stopnia przeobrażenia termicznego próbek na ilość wymywanych z nich jonów  $\text{Ca}^{2+}$ .

Tabela 1

## Zawartość jonów rozpuszczalnych w eluatach [9]

Składnik	Ekstrakt	Numer próbki							
		I <sup>P</sup>	II <sup>N</sup>	III <sup>P</sup>	IV <sup>N</sup>	V <sup>P</sup>	VI <sup>S</sup>	VII <sup>S</sup>	VIII <sup>S</sup>
Mineralizacja [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	238	326	1092	146	106	98	164	152
	2	20	130	332	30	20	40	20	40
	3	0	0	36	0	0	0	0	0
$\text{Ca}^{2+}$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	55,1	52,1	246,5	20,0	36,1	28,1	52,1	28,0
	2	4,0	20,0	64,9	8,0	14,0	10,0	12,2	8,0
	3	0	0	4,01	0	0	0	0	0
$\text{Mg}^{2+}$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	14,6	21,9	43,8	14,6	7,4	2,4	2,4	7,3
	2	1,2	9,6	19,0	0	1,2	1,2	1,2	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{Cl}^-$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	śląd	śląd	14,2	śląd	śląd	śląd	śląd	śląd
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{SO}_4^{2-}$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	144,1	21,5	768,0	81,0	35,0	53,0	101,0	70,0
	2	0	80,0	210,0	0	160,0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{HCO}_3^-$ [mg/dm <sup>3</sup> ]	1	24,3	36,5	48,7	36,5	24,3	24,3	24,3	36,5
	2	12,2	18,3	24,4	18,3	12,2	12,2	12,2	18,3
	3	0	0	12,2	0	0	0	0	0

Indeks przy numerze próbki: **N** – odpady makroskopowo nieprzeobrażone termicznie (nieprzepsalone), **P** – odpady umiarkowanie przeobrażone termicznie (przepsalone), **S** – odpady intensywnie przeobrażone termicznie (spieki).

Ilość magnezu w uzyskanych wyciągach wodnych (w przeliczeniu na kg suchej masy) jest niska i zróżnicowana, waha się od 36 do 627 mg/kg (tab. 2). Najniższe zawartości magnezu uzyskano w eluatach próbek intensywnie przeobrażonych termicznie (spieków) i wynoszą one od 36 do 73 mg/kg. Prawdopodobnie na łągowanie się niewielkich ilości magnezu ze spieków ma wpływ jego częściowe związanie z kordierytom, indialitem i spinelami, minerałami powstałymi w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury, odpornymi na działanie wody [7, 9]. Zatem stopnia przeobrażenia termicznego odpadów powęglowych ma wyraźny wpływ na łągowanie magnezu.

Tabela 2

Ilość uwalnianych jonów rozpuszczalnych w przeliczeniu na kg suchej masy [9]

Składnik	Jednostka	Numer próbki							
		I <sup>P</sup>	II <sup>N</sup>	III <sup>P</sup>	IV <sup>N</sup>	V <sup>P</sup>	VI <sup>S</sup>	VII <sup>S</sup>	VIII <sup>S</sup>
Ca <sup>2+</sup>	[mg/kg]	591	721	3154	280	501	381	643	360
Mg <sup>2+</sup>		158	315	628	146	86	36	36	73
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1441	1015	9780	810	1950	530	1010	700
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		365	548	852	548	365	365	365	548

Indeks przy numerze próbki: **N** – odpady makroskopowo nieprzeobrażone termicznie (nieprzypalone), **P** – odpady umiarkowanie przeobrażone termicznie (przypalone), **S** – odpady intensywnie przeobrażone termicznie (spieki).

Ilość uwalnianego jonu wodorowęglanowego HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> wahała się od 365 do 852 mg/kg (tab. 2). Nie stwierdzono związku pomiędzy stopniem termicznego przeobrażenia a ilością wylugowanego jonu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Zawartość jonu wodorowęglanowego w eluatach z kolejnych cykli wymywań spada. W drugim cyklu wymywania uzyskiwane są wartości, odpowiadające połowie stężenia z pierwszego cyklu, podczas gdy w trzecim cyklu zwykle nie stwierdza się obecności HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, z wyjątkiem próbki III (tab. 1).

W ekstraktach wodnych próbek odpadów stwierdzono jedynie śladowe ilości jonu chlorkowego, co jest związane z długim okresem składowania odpadów. Wody opadowe infiltrujące zwałowisko doprowadziły do prawie całkowitego wylugowania tego składnika.

Analiza wyciągów wodnych z próbek odpadów powęglowych wykazała zróżnicowane zawartości w nich pierwiastków śladowych, które mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska wodno-gruntowego (tab. 3 i 4).

Pomimo że Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest jednym z głównych składników chemicznych badanych odpadów [9], to ilość Al oznaczona w eluatach z odpadów jest niewielka (tab. 3). Wskazuje to jednoznacznie na bardzo małą mobilność Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w odpadach powęglowych. Ilość Al uwalniana z 1 kg odpadu zmieniała się w granicach od 4,73 do 28,08 mg/kg. Wyraźnie wyższe ilości uwalnianego Al stwierdzono w przypadku próbek spieków (23,98 – 28,08 mg/kg), a niższe w przypadku odpadów przypalonych i nieprzypalonych (4,73 – 18,49 mg/kg) (tab. 4). Jest to spowodowane wysoką koncentracją Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w szklivach stanowiących główny składnik spieków [9]. Szklivka te mogą ulegać dewitryfikacji, co będzie sprzyjało uwalnianiu z nich składników.

Tabela 3

## Zawartość pierwiastków śladowych w eluatach [9]

Składnik	Ekstrakt	Numer próbki							
		I <sup>P</sup>	II <sup>N</sup>	III <sup>P</sup>	IV <sup>N</sup>	V <sup>P</sup>	VI <sup>S</sup>	VII <sup>S</sup>	VIII <sup>S</sup>
Al [ppm]	1	0,015	0,421	0,143	0,042	0,181	0,834	0,825	0,758
	2	0,039	0,799	0,307	0,474	0,378	0,844	0,863	1,010
	3	0,458	0,027	0,023	0,028	1,290	0,720	0,852	1,040
As [ppm]	1	0,947	0,520	0,422	0,626	0,417	0,389	0,320	0,140
	2	0,901	0,490	0,355	0,542	0,333	0,363	0,336	0,268
	3	0,765	1,070	0,400	0,456	0,254	0,354	0,361	0,050
Ba [ppm]	1	0,516	0,397	0,129	0,071	0,024	0,273	0,275	0,419
	2	0,099	0,120	0,609	0,009	0,007	0,611	0,020	0,409
	3	0,036	0,007	0,040	0,007	0,005	0,015	0,113	0,293
Co [ppm]	1	0,004	0,045	0,024	0,014	0,021	0,067	0,078	0,078
	2	0,001	0,037	0,032	0,009	0,026	0,074	0,068	0,050
	3	0,008	0,007	0,018	0,003	0,036	0,065	0,078	0,002
Cr [ppm]	1	0,269	0,674	0,476	0,003	0,176	0,820	0,915	1,000
	2	0,240	0,675	0,559	0,025	0,214	0,851	0,516	1,080
	3	0,102	0,314	0,484	0,014	0,292	0,542	0,365	1,070
Cu [ppm]	1	0,081	0,275	0,216	0,137	0,167	0,383	0,385	0,425
	2	0,070	0,265	0,240	0,134	0,182	0,368	0,320	0,442
	3	0,111	0,046	0,177	0,098	0,225	0,317	0,418	0,411
Fe [ppm]	1	0,252	0,250	0,169	0,182	0,144	0,154	0,139	0,172
	2	0,245	0,084	0,134	0,306	0,014	0,464	0,030	0,160
	3	0,161	0,038	0,249	0,212	0,274	0,016	0,149	0,108
K [ppm]	1	15,000	7,050	6,380	5,990	7,320	2,770	3,530	3,040
	2	6,510	3,240	1,840	2,260	3,700	1,770	0,976	1,520
	3	3,830	1,660	0,800	1,120	3,210	0,931	1,230	1,300
Na [ppm]	1	1,010	2,330	7,050	6,690	1,470	0,729	1,180	1,340
	2	0,281	1,440	1,040	3,770	0,653	0,469	0,176	0,535
	3	0,259	1,090	0,097	2,110	0,507	0,157	0,361	0,393
Ni [ppm]	1	0,005	0,097	0,063	0,042	0,055	0,180	0,187	0,209
	2	0,007	0,108	0,081	0,034	0,059	0,148	0,162	0,197
	3	0,029	0,010	0,028	0,017	0,081	0,157	0,206	0,211
Pb [ppm]	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn [ppm]	1	1,840	0,000	0,000	0,860	5,760	0,000	0,000	0,000
	2	0,000	0,000	0,000	1,660	7,790	0,000	0,000	0,000
	3	0,000	0,000	0,000	0,654	10,800	0,000	0,000	0,000

Indeks przy numerze próbki: **N** – odpady makroskopowo nieprzeobrażone termicznie (nieprzepalone), **P** – odpady umiarkowanie przeobrażone termicznie (przepalone), **S** – odpady intensywnie przeobrażone termicznie (spieki).

Arsen to pierwiastek wykazujący w eluatach zmienne i w większości próbek wysokie koncentracje w stosunku do pozostałych oznaczanych pierwiastków. Jego ilość w eluatach waha się od 0,05 do ok. 0,947 ppm (tab. 3). Ilość ługowanego arsenu jest zbliżona do całkowitej ilości tego pierwiastka zawartego w odpadzie [9], co jednoznacznie wskazuje na bardzo wysoką mobilność As w odpadach powęglowych. Ilość As ługowana z odpadów w przeliczeniu na 1 kg suchej masy nie wykazuje jednoznacznego związku ze stopniem ich termicznego przeobrażenia (tab. 4).

Bar wykazał niskie zawartości w eluatach: od 0,007 do 0,611 ppm (tab. 3), a co za tym idzie jego ilość uwalniana z odpadu w przeliczeniu na 1 kg suchej masy była niska (tab. 4) w stosunku do zawartości w odpadzie [9]. W większości próbek w eluatach z drugiego cyklu wmywania obserwuje się spadek koncentracji Ba w stosunku do pierwszego cyklu. Najniższe koncentracje obserwuje się w eluatach z trzeciego cyklu wmywania.

Ilość Co uwalnianego z odpadu w przeliczeniu na 1 kg suchej masy była niewielka. W przypadku odpadów nieprzepalonych i odpadów przepalonych wahała się ona od 0,13 do 0,89 mg/kg, natomiast w przypadku spieków była wyraźnie wyższa: od 1,3 do 2,2 mg/kg (tab. 4).

Tabela 4

Ilość uwalnianych pierwiastków śladowych w przeliczeniu na kg suchej masy [9]

Składnik	Jednostka	Numer próbki							
		I <sup>P</sup>	II <sup>N</sup>	III <sup>P</sup>	IV <sup>N</sup>	V <sup>P</sup>	VI <sup>S</sup>	VII <sup>S</sup>	VIII <sup>S</sup>
Al	[mg/kg]	5,12	12,47	4,73	5,44	18,49	23,98	25,40	28,08
As		26,13	20,80	11,77	16,24	10,04	11,06	10,17	4,58
Ba		6,51	5,24	7,78	0,87	0,36	8,99	4,08	11,21
Co		0,13	0,89	0,74	0,26	0,83	2,06	2,24	1,30
Cr		6,11	16,63	15,19	0,42	6,82	22,13	17,96	31,50
Cu		2,62	5,86	6,33	3,69	5,74	10,68	11,23	12,78
Fe		6,58	3,72	5,52	7,00	4,32	6,34	3,18	4,40
K		253,40	119,50	90,20	93,70	142,30	54,71	57,36	58,60
Na		15,50	48,60	81,87	125,70	26,30	13,55	17,17	22,68
Ni		0,41	2,15	1,72	0,93	1,95	4,85	5,55	6,17
Pb		0	0	0	0	0	0	0	0
Zn		18,40	0,00	0,00	31,74	243,50	0,00	0,00	0,00

Indeks przy numerze próbki: **N** – odpady makroskopowo nieprzeobrażone termicznie (nieprzepalone), **P** – odpady umiarkowanie przeobrażone termicznie (przepalone), **S** – odpady intensywnie przeobrażone termicznie (spieki).

Najwięcej Cr (w przeliczeniu na kg suchej masy odpadu) jest uwalniane ze spieków (tab. 4), co może być związane z wysoką zawartością tego pierwiastka w szklawie, które jest głównym składnikiem spieków [9]. Ilość chromu w kolejnych eluatach z badanych odpadów jest zmienna; nie stwierdzono wyraźnego spadku jego koncentracji w kolejnych cyklach wmywania. Ilość uwalnianego z odpadów chromu (0,42 – 31,5 mg/kg, tab. 4) jest wyraźnie

wyższa niż uzyskana w podobnych badaniach dla odpadów ze składowiska „Smolnica” KWK „Szczygłowice” (1,47 mg/kg) [6].

Najwyższe ilości Cu (powyżej 10 mg w przeliczeniu na 1 kg suchej masy odpadu) uwalniały się w trakcie ługowania próbek spieków. W przypadku odpadów nieprzepalonych i przepalonych wartości te były wyraźnie niższe i wynosiły poniżej 7 mg/kg (tab. 4).

Ilość Fe uwalniana z odpadu w przeliczeniu na 1 kg suchej masy jest niewielka i wynosi od 3,18 do 6,58 mg/kg. Świadczy to o tym, że żelazo w odpadach powęglowych charakteryzuje się słabą zdolnością przechodzenia do wyciągów wodnych. Podobne wartości uzyskano w wyciągach wodnych z termicznie niezmienionych odpadów z KWK „Szczygłowice” [6].

Wśród oznaczonych pierwiastków największą zdolność do migracji wykazał potas. W przeliczeniu na 1 kg suchej masy odpadu uwalniało się go od 54,71 do 253,4 mg (tab. 3 i 4). Zaznaczyła się przy tym wyraźnie niższa wymywalność potasu z próbek spieków. Potas, podobnie jak magnez, w spiekach, w znacznej części jest związany w kordierycie i/lub indialicie, z których trudno się wymywa. Podobna zależność jak w przypadku potasu występowała w przypadku sodu, przy czym ilość wyługowanego sodu w eluatach była wyraźnie niższa od zawartości potasu. Może to być związane ze znacznie niższą zawartością  $\text{Na}_2\text{O}$  w porównaniu do  $\text{K}_2\text{O}$  w badanych odpadach [9].

Ilość Ni uwalniana z 1 kg suchej masy odpadu wahała się od 0,41 do 6,17 mg/kg, przy czym wyższe ilości uwalnianego Ni stwierdzono w przypadku próbek spieków (4,85 – 6,17 mg/kg) niż w przypadku próbek odpadów nieprzepalonych i przepalonych (0,41 – 2,15 mg/kg) (tab. 4).

W badanych wyciągach wodnych nie stwierdzono obecności ołowiu. Pierwiastek ten wykazał niskie koncentracje w odpadach [9], ponadto prawdopodobnie nie ulega łatwemu ługowaniu w wodzie destylowanej.

Zmienną zdolność do wymywania wykazał cynk. W większości ekstraktów nie stwierdzono obecności tego pierwiastka, jednakże w eluatach trzech próbek odpadów (jedna ze strefy nieprzeobrażonej termicznie, dwie ze stref umiarkowanie przeobrażonych termicznie) cynk występował w ilościach od 18,4 do 243,5 mg/kg (tab. 3 i 4). Przyczyny takiego zachowania się cynku wymagają dalszych badań, jednak prawdopodobnie główny wpływ na ilość uwalnianego Zn ma pierwotna koncentracja tego składnika w próbce odpadu.

Analizując koncentracje badanych pierwiastków w eluatach z kolejnych cykli wymywań, stwierdzono, że wyraźny spadek koncentracji następuje jedynie w przypadku Ba, K oraz Na, natomiast Al, As, Co, Cr, Cu i Fe nie wykazały takiej tendencji. Pierwiastki te mogą migrować z odpadów do gleb i wód, powodując pogorszenie ich jakości. Potwierdzeniem tego jest ich wysoka zawartość w wodzie z niewielkiego zbiornika na terenie zwałowiska, w którym stwierdzono znacznie wyższe ich koncentracje niż w innych zbiornikach powierzchniowych z rejonu Rudy Śląskiej [4].



#### 4. Wnioski

Spośród badanych składników rozpuszczalnych największą zdolność do uwalniania się do środowiska wykazał jon siarczanowy  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Na uwagę zasługuje brak w eluatach jonów chlorkowych. Prawdopodobnie jest to spowodowane niską zawartością jonu  $\text{Cl}^-$  w odpadach w chwili deponowania oraz wieloletnim przemywaniem zwałowiska przez wody opadowe. Oznaczone główne jony ulegające wymywaniu ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) wykazują tendencję do spadku zawartości w wyciągach wodnych po kolejnych cyklach wymywania. W eluatach większości próbek w trzecim wymywaniu nie stwierdzono obecności oznaczanych jonów rozpuszczalnych, tak więc potencjalne zagrożenie dla środowiska wodno-gruntowego, wynikające głównie z obecności w eluatach siarczanów, będzie miało charakter zanikający.

Nie stwierdzono wyraźnych zmian zdolności przechodzenia oznaczonych jonów do roztworu wraz ze zmianą stopnia termicznego przeobrażenia odpadów. Wyjątek stanowi  $\text{Mg}^{2+}$ , którego wymywalność ze spieków była niższa. Prawdopodobnie magnez w spiekach został związany w trudno rozpuszczalnych minerałach wysokotemperaturowych (kordieryt, indialit, spinele). Podobnie należy tłumaczyć spadek zdolności do uwalniania z odpadów intensywnie termicznie przeobrażonych (spieków) potasu.

Spośród analizowanych metali w eluatach z odpadów najwyższe koncentracje stwierdzono w przypadku: Al, As, Cr, Cu, Na i K. Z kolei Zn wykazał duże zróżnicowanie zawartości. Niepokojący jest też fakt, że ilość uwalnianych do roztworów metali w kolejnych cyklach wymywania nie spada, a w niektórych próbkach nawet rośnie. Odpady te wykorzystywane jako kruszywo drogowe mogą zatem stanowić źródło migracji metali do środowiska. Źródło to, inaczej niż w przypadku siarczanów, nie będzie w krótkim okresie czasu wygasło.

Stopień termicznego przeobrażenia odpadów, jak to wykazano, wpływa na zmianę wymywalności metali. Z próbek odpadów intensywnie przeobrażonych termicznie (spieków) wymywa się wyraźnie więcej pierwiastków (Al, Co, Cr, Cu, Ni) niż z próbek odpadów nieprzeobrażonych termicznie (nieprzepalonych) i umiarkowanie przeobrażonych termicznie (przepalonych). Wiąże się to z obecnością w spiekach znacznej ilości szkliwa. Natomiast zawartości takich pierwiastków, jak K, a także prawdopodobnie Na i As są niższe w eluatach uzyskanych z próbek spieków niż w roztworach z wymywania pozostałych próbek odpadów.

W celu ograniczenia potencjalnego zagrożenia dla środowiska przeobrażone termicznie odpady wykorzystywane w budownictwie drogowym powinny być izolowane od kontaktu z wodami opadowymi i gruntowymi. Ważne jest także, by w trakcie eksploatacji kruszyw z przepalonych zwałowisk odpadów powęglowych nie pozostawiać na ich powierzchni intensywnie przeobrażonych odpadów powęglowych (spieków), które, będąc narażone na

bezpośrednie oddziaływanie wód deszczowych, mogą stać się lokalnym źródłem zanieczyszczeń wód i gleby.

## Bibliografia

1. Cebulak S. i in.: Analiza przyczyn powstawania zjawisk termicznych w obiektach rekultywacyjnych budowanych z wykorzystaniem odpadów powęglowych. „Kopaliny”, nr 2/2008.
2. Cygankiewicz J.: Ocena rozwoju ognisk samozagrzewania na podstawie precyzyjnej analizy chemicznej prób powietrza kopalnianego. Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Zagrożenia metanowe i pożarowe w górnictwie, wykorzystanie metanu z pokładów węgla”. Wyd. GIG Katowice, seria Konferencje, nr 14, 1996.
3. Gumiński J., Różalski Z.: Analiza aktywności termicznej śląskich składowisk odpadów powęglowych. KARBO, 2005.
4. Hanak B., Nowak J.: Ocena zawartości wybranych metali oraz składników rozpuszczalnych w glebach i wodzie wokół zwałowiska odpadów powęglowych KWK „Nowy Wirek”. Kwartalnik „Górnictwo i Geologia”, t. 5, z. 4, Wyd. Pol. Śl., Gliwice 2010.
5. Hanak B., Porszke A.: Kierunki przeobrażeń minerałów w starych zwałowiskach odpadów powęglowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo, z. 272, Gliwice 2006.
6. Kłojzy-Karczmarczyk B.: Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczeniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2003.
7. Nowak J.: Skład mineralny samoczynnie spieczonych odpadów powęglowych ze zwałowiska nr IV KWK „Nowy Wirek”. Materiały konferencyjne. Pierwszy Polski Kongres Geologiczny, Kraków, 25-28 czerwca 2008.
8. Nowak J.: Zmienność składu mineralnego odpadów pod wpływem procesów zachodzących na składowisku nr IV KWK „Nowy Wirek”. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 2006.
9. Nowak J.: Charakterystyka mineralno-petrograficzna i geochemiczno-ekologiczna termicznie przeobrażonych odpadów na zwałowisku KWK „Nowy Wirek”. Rozprawa doktorska, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
10. Nowak J., Frejowski A.: Mine waste management in Upper Silesian Coal Basin (USCB). Zapiski Gornowo Instytutu, Petersburg 2007.
11. Porszke A.: Zróżnicowanie składu mineralogiczno-petrograficznego oraz właściwości geologiczno-inżynierskich odpadów powęglowych pod wpływem przeobrażeń

- termicznych na zwałowisku KWK „Siemianowice”. Rozprawa doktorska, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
12. Różański Z.: Pozyskiwanie ciepła ze składowisk odpadów powęglowych podlegających naturalnym procesom utleniania. Praca doktorska, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, Gliwice 2003.
  13. Sawicki T.: Samozagrzewanie węgla w zwale jako przyczyna pożarów. „Karbo”, nr 1, 2004.
  14. Szczepańska J. Krawczyk J.: Zanieczyszczenie środowiska wodnego siarczanami tworzącymi się na składowiskach odpadów górnictwa węgla kamiennego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 9, z. 3, 1993.
  15. Twardowska I: Mechanizm i dynamika ługowania odpadów karbońskich na zwałowiskach. Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Wrocław 1981.
  16. Witczak S., Postawa A.: The kinetics of sulphides oxidation in the coal mine spoils of the Upper Silesian Coal Basin. *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes*, Kraków 1993.
  17. Informacje dotyczące likwidacji pożaru zwałowiska nr 4 KWK „Nowy Wirek”. Materiały kopalniane, Ruda Śląska 1979.
  18. Program zagospodarowania terenu przyległego do zwałowisk nr 2 i 4 KWK „Nowy Wirek”, Ruda Śląska 1985.
  19. PN-Z-15009 ODPADY STAŁE, PRZYGOTOWANIE WYCIĄGU WODNEGO.
  20. Założenia techniczno-ekonomiczne gaszenia, rekultywacji i zagospodarowania zwałowiska nr 4 KWK „Nowy Wirek”. Poltegor, Centralny Ośrodek Badawczo-Projektowy Górnictwa Odkrywkowego, 1980.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

## Abstract

Coal mining wastes stored on the waste dumps may undergo self-ignition as a result of exogenic reactions occurring in the coal and pyrite. In favorable conditions this process leads to originating of endogenic fires. As a consequence of that coal mining wastes undergo thermal metamorphosis which causes changes in their chemical and mineral composition and petrographic characteristics. These processes influence also on the art and intensity of their impact on water-soil environment.

At the examined waste dump it has been proved an occurrence of wastes with different degree of metamorphosis: macroscopic not changed thermically (not burned), moderate thermically changed (burned) and intensively thermically changed (sinters).

As a result of conducted on the waste material leaching tests it has been confirmed that the degree of thermal metamorphosis and particularly presence of glaze occurring in the intensively thermically changed coal mining wastes influences changes of ability of discharging to the environment soluble compounds and trace elements. The sinters with a high amount of glaze showed higher ability for discharging of Al, Co, Cr, Cu and Ni, in lower amounts it has been leached K, Mg and Zn.

The increase of ability to discharging of Al, Co, Cr, Cu and Ni should be linked with their presence in glaze, which is susceptible to devitrification and weathering processes. The decrease of ability to discharging of K and Mg is caused by their fixation in high-temperature minerals like cordierite or indialite.