

Ireneusz BAIC\*, Beata WITKOWSKA-KITA\*\*,  
Aleksander LUTYŃSKI\*\*\*, Tomasz SUPONIK\*\*\*\*

## Parametry chemiczne depozytów mułów węglowych. Baza danych DMW

**STRESZCZENIE.** W celu opracowania najbardziej efektywnych ekonomicznie technologii wzbogacania zinwentaryzowanych depozytów mułów węglowych przeprowadzone zostały w ramach projektu pn. „Identyfikacja potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania” szczegółowe badania jakościowe.

W tym celu wykorzystano najnowocześniejsze metody geofizyczne, umożliwiające określenie techniką profilowań poziomych rozkładów złoża na różnych głębokościach, natomiast techniką sondowań określenie rozkładów złoża w płaszczyznach pionowych.

Przeprowadzono również badania podstawowych parametrów fizycznych i chemicznych dla próbek mułów węglowych pochodzących ze zinwentaryzowanych depozytów. W tym celu opracowano algorytm badawczy oraz określono zakres niezbędnych do oznaczenia parametrów fizycznych i chemicznych dla poszczególnych próbek mułów węglowych.

Analizowano skład chemiczny próbek mułów węglowych oznaczając w nich zawartość: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, S<sub>e</sub>, C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w celu dokonania ich identyfikacji jakościowej.

Natomiast w celu określenia potencjalnego oddziaływania na środowisko określono w próbkach mułu węglowego zawartość metali, takich jak: arsen, bar, chrom, cyna, cynk, glin, kadm, kobalt, magnez, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów, rtęć, wanad i wapń. Analizie poddano także ekstrakt wodny sporządzony z próbek mułów węglowych oznaczając w nim następujące

---

\* Dr inż., \*\* Dr – Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego w Warszawie, oddział zamiejscowy w Katowicach, Katowice; e-mail: i.baic@imbigi.pl; b.witkowska@imbigi.pl

\*\*\* Prof. dr hab. inż., \*\* Dr inż. – Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Gliwice; e-mail: aleksander.lutyński@polsl.pl; tomasz.suponik@polsl.pl

parametry podstawowe, tj.: odczyn, przewodność, TDS, zasolenie, temperaturę,  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ , fenole, azot amonowy, azot azotanowy(V), azot azotanowy(III), cyjanki wolne, chlorki, siarczany(VI), siarczki, chrom(VI), WWA, OWO, niejonowe SPC, anionowe SPC oraz metale – wymienione powyżej. Badania te wykonano w Katedrze Przeróbki Kopalini i Utylizacji Odpadów oraz w Instytucie Geologii Wydziału Górnictwa i Geologii. Oznaczenia były wykonywane na podstawie Polskich Norm oraz według procedur opracowanych w laboratorium. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań składu chemicznego oraz oznaczenia zawartości metali (analiza bezpośrednia) wraz z podstawowymi parametrami fizycznymi. Przedstawiono także wyniki analizy ekstraktu wodnego. Zaprezentowane przykładowe wyniki badań dotyczyły dwóch próbek mułów węglowych pochodzących z osadnika, oznaczonego na potrzeby projektu symbolem K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2).

W artykule zamieszczono również informacje dotyczące rejestru depozytów mułów węglowych (baza danych DMW) stworzonego na potrzeby projektu.

Baza danych zawiera dane dotyczące:

- ✧ lokalizacji – nazwa, dane teled adresowe, właściciel obiektu, opis lokalizacji, współrzędne geograficzne,
- ✧ rodzaju i ilości (objętości) zdeponowanych odpadów,
- ✧ rodzaju i ilości pobranych prób z danego osadnika wraz metryką i szkicem otworu z naniесieniem głębokości,
- ✧ wyników analiz jakościowych pobranych prób z oznaczeniem takich parametrów jak: wilgoć przemijająca i higroskopijna, zawartości popiołu, siarki, części lotnych i wartości opałowej w stanie analitycznym, roboczym i suchym,
- ✧ wyników analiz granulometrycznych i densymetrycznych dla prób uśrednionych z wybranych osadników,
- ✧ oszacowanej przybliżonej wartości potencjału energetycznego osadnika.

Baza umożliwia także:

- ✧ agregowanie (łączenie) danych w celu prezentacji danych z wielu osadników,
- ✧ sortowanie danych (rosnąco lub malejąco) według wybranego parametru fizycznego,
- ✧ filtrowanie danych,
- ✧ eksport danych na dysk w formacie.xls – do późniejszej obróbki lub wglądu w trybie *offline* (bez sieci).

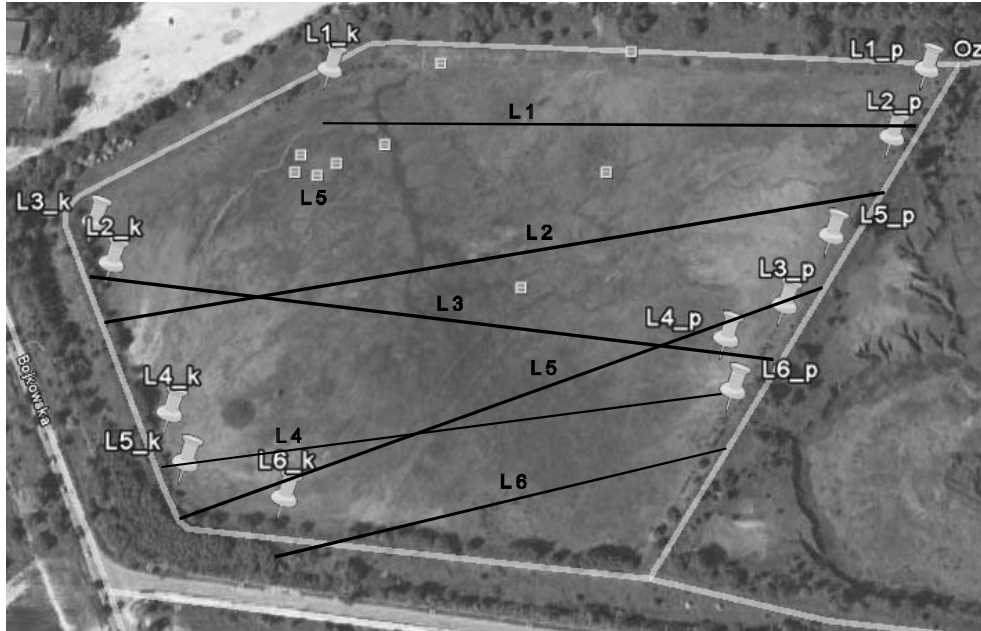
W ramach prac nad bazą danych DMW opracowano również wizualizację komputerową prezentującą lokalizacje zinwentaryzowanych osadników mułów węglowych na podkładach topograficznych, hydrograficznych i sozologicznych.

SŁOWA KLUCZOWE: muły węglowe, parametry jakościowe mułów, baza danych depozytów mułów

## Wprowadzenie

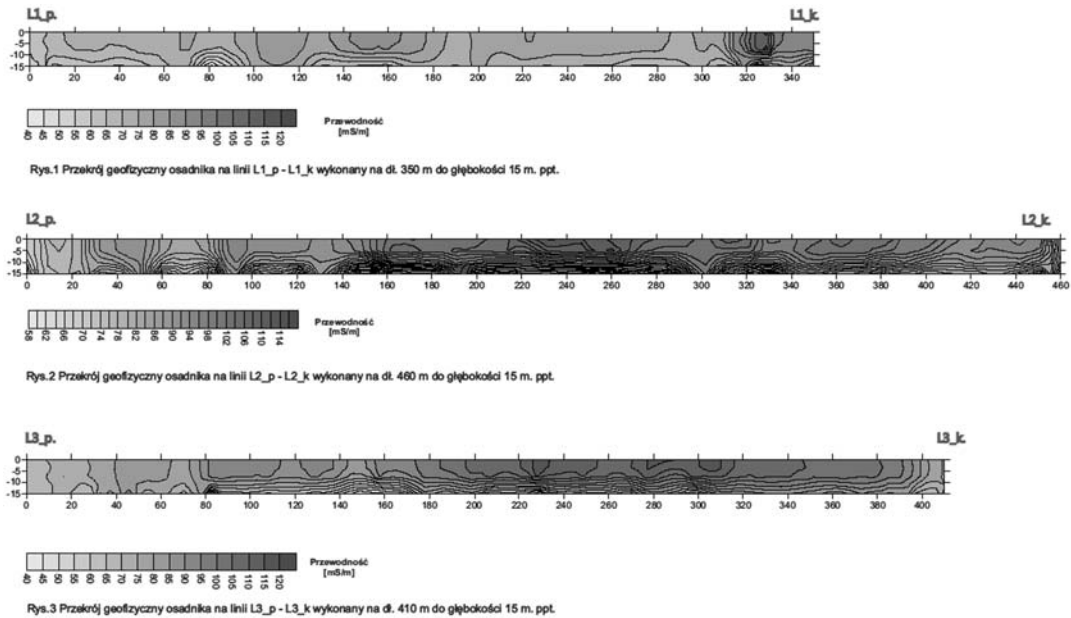
Do ustalenia wielkości powierzchni oraz głębokości zalegania depozytów mułów węglowych wykorzystano najnowocześniejsze metody geofizyczne, umożliwiające określenie techniką profilowań poziomych rozkładów złoża na różnych głębokościach, natomiast techniką sondowań określenie rozkładów złoża w płaszczyznach pionowych.

Na rysunkach 1–4 zaprezentowano przykłady uzyskanych wyników pomiarowych.



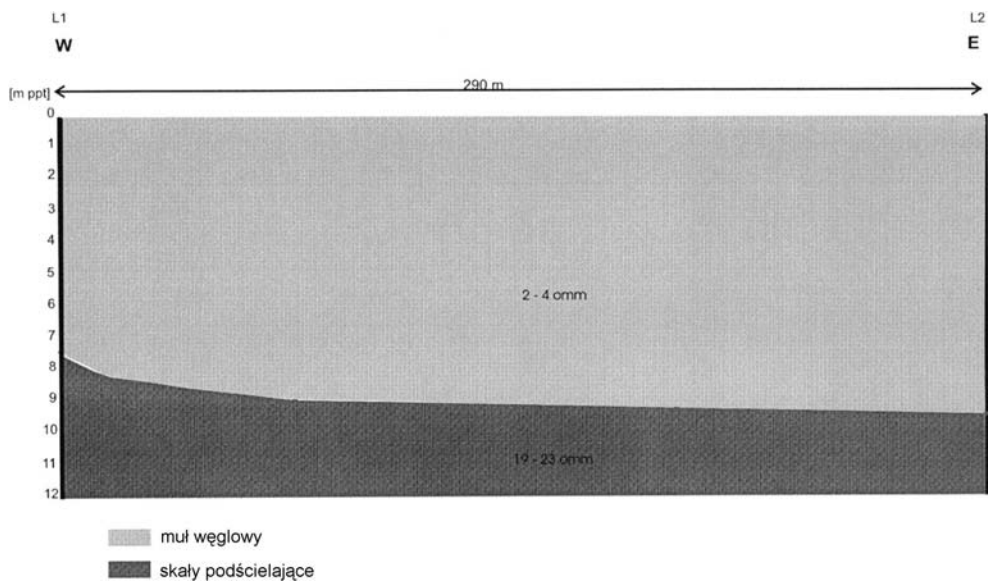
Rys. 1. Schematyczna lokalizacja profili badawczych na osadniku mułowym – metoda elektromagnetyczna

Fig. 1. Schematic location of the research profiles of the mud settling tank electromagnetic method



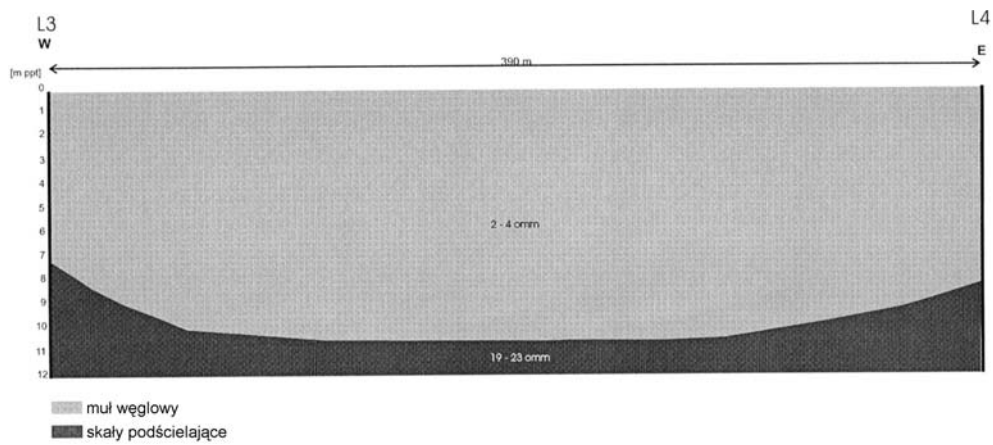
Rys. 2. Przekrój geofizyczny osadnika na linii L1, L2 i L3 do głębokości 15 m

Fig. 2. Geophysical cross-section of the settler on the line L1, L2 and L3 to a depth of 15 m



Rys. 3. Przekrój geoelektryczny L1-L2 dla osadnika mułowego

Fig. 3. Cross geoelectrical L1-L2 for settling tank



Rys. 4. Przekrój geoelektryczny L3-L4 dla osadnika mułowego

Fig. 4. Cross geoelectrical L3-L4 for settling tank

# 1. Metodyka i zakres prowadzonych badań podstawowych parametrów fizycznych i chemicznych

Przeprowadzono badania podstawowych parametrów fizycznych i chemicznych dla próbek mułów węglowych pochodzących ze zinwentaryzowanych depozytów. W tym celu opracowano algorytm badawczy oraz określono zakres niezbędnych analiz do oznaczenia parametrów fizycznych i chemicznych dla poszczególnych próbek mułów węglowych.

Analizowano skład chemiczny próbek mułów węglowych, oznaczając w nich zawartość:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_c$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  w celu dokonania ich identyfikacji jakościowej.

Natomiast w celu stwierdzenia potencjalnego oddziaływania na środowisko określono zawartość metali, takich jak: arsen, bar, chrom, cyna, cynk, glin, kadm, kobalt, magnez, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów, rtęć, wanad i wapń. Analizie poddano także ekstrakt wodny sporządzony z próbek mułów węglowych, oznaczając w nim następujące parametry podstawowe, tj.: odczyn, przewodność, TDS, zasolenie, temperaturę,  $\text{ChZT}_{\text{Cr}}$ , fenole, azot amonowy, azot azotanowy(V), azot azotanowy(III), cyjanki wolne, chlorki, siarczany(VI), siarczki, chrom(VI), WWA, OWO, niejonowe SPC, anionowe SPC oraz metale – wymienione powyżej. Badania te wykonano w Katedrze Przeróbki Kopalini i Utylizacji Odpadów oraz w Instytucie Geologii Wydziału Górnictwa i Geologii. Oznaczenia były wykonywane na podstawie Polskich Norm oraz według procedur opracowanych w laboratorium.

## 1.1. Określenie składu chemicznego próbek mułów i zawartości pierwiastków metodą bezpośrednią

Wykaz metod badawczych zastosowanych do określenia składu chemicznego próbek mułów podano w tabeli 1.

Oznaczenia zawartości pierwiastków (analiza bezpośrednia) zostały wykonane metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES), przy użyciu spektrometru JY 2000 (Projekt... 2009; Blaschke i in. 2011; Lutyński, Szpyrka 2011; Lutyński, Szpyrka 2012, w druku).

## 1.2. Analiza ekstraktu wodnego próbek mułów węglowych

Badania ekstraktu wodnego przeprowadzono zgodnie PN-EN 12457-4:2006.

Wykaz metod oznaczania poszczególnych parametrów podstawowych w ekstrakcie wodnym podano w tabeli 2. Oznaczenia zawartości metali w ekstrakcie dokonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES),

TABELA 1. Wykaz metod badawczych według Polskich Norm stosowanych do określenia składu chemicznego próbek mułów

TABLE 1. List of test methods according to Polish standards used to determine the chemical composition of coal sludge samples

Lp.	Składnik	Metoda według Polskiej Normy
Przygotowanie próbki do badań zgodnie z: PN-G04528/00:1977		
1.	SiO <sub>2</sub>	PN-G-04528/03:1977
2.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PN-G-04528/04:1977
3.	TiO <sub>2</sub>	PN-G-04528/08:1978
4.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PN-G-04528/04:1977
5.	CaO	PN-G-04528/06:1977
6.	MgO	PN-G-04528/07:1977
7.	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	PN-G-04528/10:1998
8.	S <sub>c</sub>	PN-90/G04514/16
9.	C	PN-B-04481:1988
10.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PN-G-04528/11:1979

TABELA 2. Wykaz metod oznaczania poszczególnych parametrów podstawowych wykonywanych w ekstrakcie wodnym

TABLE 2. The list of methods of determining the individual basic parameters of tests performed in the aqueous extract

Lp.	Oznaczenie	Jednostka	Metoda oznaczenia
1.	TDS	mg/l	Substancje rozpuszczone w wodzie
2.	ChZT <sub>Cr</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	PN-ISO 6060:2006
3.	fenole	mg/l	Metoda fotometryczna
4.	azot amonowy	mgNH <sub>4</sub> <sup>-</sup> -N/l	Metoda fotometryczna firmy Merck 114752.0001, Spectroquant® Metoda analogiczna do metody EPA 350.1, APHA 4500-NH <sub>3</sub> D i ISO 7150/1
5.	azot azotanowy(V)	mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/l	Metoda fotometryczna firmy Merck 109713.0001; Spectroquant® Metoda analogiczna do metody DIN 38405 D9 i ISO 7890/1
6.	azot azotanowy(III)	mgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N/l	Metoda fotometryczna test firmy Hach nr 8507 Metoda zaakceptowana przez EPA 44(85), 25505
7.	cyjanki	mgCN/l	Metoda fotometryczna test firmy Hach nr 8027
8.	chlorki	mgCl/l	PN-ISO 9297:1994 – metoda miareczkowa (metoda Mohra)
9.	siarczany(VI)	mgSO <sub>4</sub> /l	Metoda fotometryczna test firmy Hach nr 8051 Metoda analogiczna do metody EPA 375.4
10.	siarczki	mgS <sup>2-</sup> /l	Metoda fotometryczna test firmy Hach nr 8131 Metoda analogiczna do metody EPA 376.2
11.	chrom (VI)	mgCr/l	Metoda fotometryczna test firmy Hach nr 8023 Metoda zaakceptowana przez EPA; Metoda analogiczna z USGS 1-1230-85

przy użyciu spektrometru JY 2000 (Projekt... 2009; Blaschke i in. 2011; Lutyński, Szpyrka 2012, w druku).

### 1.3. Przykładowe wyniki badań wybranych próbek mułów węglowych

W tabelach 3, 4 i 5 przedstawiono wyniki badań składu chemicznego oraz oznaczenia zawartości metali (analiza bezpośrednia) i wyniki analizy ekstraktu wodnego dwóch próbek mułów węglowych pochodzących z osadnika, oznaczonego na potrzeby projektu symbolem K17, próbki o nr K17/1 i K17/2, (Projekt... 2009; Blaschke i in. 2011; Lutyński, Szpyrka 2012, w druku).

Analiza składu chemicznego próbek mułów pochodzących z osadnika K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2) wykazała, że ich głównymi składnikami są:

- ✧ krzemionka SiO<sub>2</sub>, której zawartość waha się w granicach od 42,77 do 51,46%,
- ✧ węgiel, którego zawartość waha się w granicach od 23,25 do 25,04%,
- ✧ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, którego zawartość waha się w granicach od 5,57 do 6,68%.

TABELA 3. Wyniki badań składu chemicznego próbek mułów węglowych pochodzących z osadnika K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2)

TABLE 3. The results testing the chemical composition of samples of coal sludge from the settler K17 (sample Nos. K17/1 and K17/2)

Lp.	Składnik	Zawartości graniczne [%]	Próbka z osadnika K17/1	Próbka z osadnika K17/2
			zawartość średnia [%]	
1.	SiO <sub>2</sub>	27,81–63,96	51,46	42,77
2.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,83–10,26	6,68	5,57
3.	TiO <sub>2</sub>	0,01–0,30	0,02	0,02
4.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46–1,78	0,81	1,43
5.	CaO	0,01–0,14	0,10	0,14
6.	MgO	0,35–1,20	0,99	1,12
7.	K <sub>2</sub> O	1,19–2,98	1,49	1,35
8.	Na <sub>2</sub> O	0,32–1,33	0,48	0,41
9.	S <sub>c</sub>	0,57–2,98	0,94	0,97
10.	C	11,15–31,80	25,04	23,25
11.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,001–0,015	0,001	0,003

TABELA 4. Wyniki oznaczeń metali w próbce mułów węglowych pochodzących z osadnika K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2)

TABLE 4. The results of determinations of metals in a sample of coal sludge from the settling tank K17 (samples Nos. K17/1 and K17/2)

Lp.	Oznaczenie	Próbka z osadnika K17/1	Próbka z osadnika K17/2	Wartości dopuszczalnych stężeń w glebie i ziemi – obszar B (Dz.U. Nr 165, poz. 1359)
		wynik oznaczenia [mg/kg s.m.]		
1.	Arsen	3,23	1,76	20
2.	Bar	423,91	708,11	200
3.	Chrom	0,57	<0,004	150
4.	Cyna	1,24	0,99	300
5.	Cynk	123,22	89,91	300
6.	Glin	35900,39	29898,28	nn*
7.	Kadm	0,055	<0,002	4
8.	Kobalt	55,22	23,89	20
9.	Magnez	5691,31	6999,26	nn*
10.	Mangan	3336,27	5693,28	nn*
11.	Miedź	7,78	5,54	150
12.	Molibden	<0,006	<0,006	10
13.	Nikiel	23,19	10,61	100
14.	Ołów	24,49	19,58	100
15.	Rtęć	<0,017	<0,017	2
16.	Wanad	99,78	78,88	500**
17.	Wapń	689,22	989,77	nn*

\* Nienormowalne

\*\* Zgodnie rozporządzeniem Ministra Środowiska 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. 2011 r. Nr 175, poz. 1048) - dotyczy zawartości wanadu

Analiza bezpośrednia próbek mułów pochodzących z osadnika K17 w zakresie metali wykazała przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń w zakresie:

- ✧ baru 423,91–708,11 mg/kg s.m. – przy wartości dopuszczalnej 200 mg/kg s.m. (w obu próbkach),
- ✧ kobaltu 55,22 mg/kg s.m. – przy wartości dopuszczalnej 20 mg/kg s.m. (próbki nr K17/1) zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359).



TABELA 5. Wyniki badań ekstraktu wodnego próbek mułów węglowych pochodzących z osadnika K17 (próbki o numerach K17/1 i K17/2)

TABLE 5. The results of testing aqueous extract of coal sludge samples from the settling tank K17 (sample Nos K17/1 and K17/2)

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostka	Nr próbki K17/1	Nr próbki K17/2	Najwyższa dopuszczalna wartość (Dz.U. Nr 27, poz. 169, załącznik 1) [mg/l]
Parametry podstawowe					
1.	Odczyn	pH	8,26	8,15	6,5–9
2.	Przewodność	mS/cm	0,846	0,793	–
3.	TDS	mg/l	424	398	–
4.	Zasolenie	g/kg	0,4	0,3	–
5.	Temperatura	°C	14,9	14,5	35
6.	ChZT <sub>Cr</sub>	mg/l	76,5	46,0	125
7.	Fenole	mg/l	<0,1	0,84	0,1
8.	Azot amonowy	mg/l	0,683	0,560	10
9.	Azot azotanowy(V)	mg/l	<0,1	<0,1	30
10.	Azot azotynowy(III)	mg/l	0,014	0,020	1
11.	Cyjanki wolne	mg/l	0,007	0,009	0,1
12.	Chlorki	mg/l	145,55	92,30	1000
13.	Siarczany (VI)	mg/l	213	194	500
14.	Siarczki	mg/l	9	23	0,2
15.	Chrom (VI)	mg/l	0,039	0,006	0,1
Metale					
1.	Arsen	mg/l	<0,006	<0,006	0,1
2.	Bar	mg/l	0,023	0,110	2
3.	Chrom Ogólny	mg/l	<0,003	<0,003	0,5
4.	Cyna	mg/l	<0,008	<0,008	2
5.	Cynk	mg/l	0,089	0,099	2
6.	Glin	mg/l	1,250	1,020	3
7.	Kadm	mg/l	<0,001	<0,001	0,4
8.	Kobalt	mg/l	0,022	0,011	1
9.	Wapń	mg/l	123,69	156,20	–
10.	Miedź	mg/l	0,011	<0,005	0,5
11.	Molibden	mg/l	<0,005	<0,005	1
12.	Nikiel	mg/l	0,098	0,044	0,5
13.	Ołów	mg/l	<0,005	0,011	0,5
14.	Rtęć	mg/l	<0,017	<0,017	0,06
15.	Wanad*	mg/l	0,011	0,010	500
16.	Magnez	mg/l	11,230	10,220	–
17.	Mangan	mg/l	0,066	0,102	–

\* Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. nr 175, poz. 1048).

Analiza ekstraktu wodnego próbek mułów pochodzących z osadnika K17, zarówno w zakresie parametrów podstawowych jak i metali, nie wykazała przekroczeń najwyższej dopuszczalnej wartości substancji szkodliwych dla środowiska wodnego zgodnie z rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego – załącznik 1, tabela I i II (Dz.U. z 2009 r. Nr 27, poz. 169). Tak więc metale, dla których stwierdzono przekroczenia w analizie bezpośredniej występują w formach związanych nie stanowiąc tym samym zagrożenia dla środowiska.

## 2. Rejestr depozytów mułów węglowych (baza danych DMW)

W celu optymalizacji systemu zbierania i prezentacji danych o zidentyfikowanych depozytach mułów węglowych opracowano komputerową bazę danych wraz z wizualizacją na podkładach mapowych.

Baza ta zawiera dane dotyczące:

- ✧ lokalizacji – nazwa, dane teleadresowe, właściciel obiektu, opis lokalizacji, współrzędne geograficzne,
  - ✧ rodzaju i ilości (objętości) zdeponowanych odpadów,
  - ✧ rodzaju i ilości pobranych prób z danego osadnika wraz metryką i szkicem otworu z naniesieniem głębokości,
  - ✧ wyników analiz jakościowych pobranych prób z oznaczeniem takich parametrów, jak:
    - ✧ zawartości wilgoci przemijającej  $W_{ex}$  i higroskopijnej  $W_h$ ,
    - ✧ zawartości popiołu w stanie analitycznym  $A^a$ , roboczym  $A^r$  i suchym  $A^d$ ,
    - ✧ zawartości siarki w stanie analitycznym  $S_t^a$ , roboczym  $S_t^r$  i suchym  $S_t^d$ ,
    - ✧ zawartości części lotnych w stanie analitycznym  $V^a$ , roboczym  $V^r$  i suchym  $V^d$ ,
    - ✧ wartości opałowej w stanie analitycznym  $Q^a$ , roboczym  $Q^r$  i suchym  $Q^d$ ;
  - ✧ wyników analiz granulometrycznych i densymetrycznych dla prób uśrednionych z wybranych osadników. W analizach tych dla każdej klasy ziarnowej i frakcji gęstościowej oznaczono:
    - ✧ wychody,
    - ✧ wilgoć higroskopijną  $W_h$ ,
    - ✧ zawartość popiołu w stanie analitycznym  $A^a$  i suchym  $A^d$ ,
    - ✧ zawartość siarki w stanie analitycznym  $S_t^a$  i suchym  $S_t^d$ ,
    - ✧ zawartość części lotnych w stanie analitycznym  $V^a$  i suchym  $V^d$ ,
    - ✧ wartość opałową w stanie analitycznym  $Q^a$  i suchym  $Q^d$ ;
  - ✧ oszacowanej przybliżonej wartości potencjału energetycznego osadnika.
- Po zalogowaniu się jako tzw. „użytkownik”, z bazy można pozyskać wymienione na wstępie informacje dotyczące jednego wybranego osadnika lub grupy osadników.

Dodatkowo w bazie znajdują się informacje o:

- ✧ ilościach prób pobranych z danego osadnika z określeniem m.in. daty poboru, miejsca poboru (współrzędne geograficzne), sposobie, głębokości, masie oraz o osobie odpowiedzialnej za pobór,
- ✧ metryce każdej pobranej próby,
- ✧ strukturze wykonanych otworów badawczych (profil i opis litologiczny).

Baza umożliwia także: agregowanie (łączenie) danych w celu prezentacji danych z wielu osadników, sortowanie danych (rosnąco lub malejąco) według wybranego parametru fizycznego oraz filtrowanie danych, a także eksport danych na dysk w formacie.xls – do późniejszej obróbki lub wglądu w trybie *offline* (bez sieci).

W celu agregowania (łączenia) informacji o próbach z większej liczby osadników wystarczy z górnej listy rozwijanej wybrać opcję „wszystkie” w celu pokazania prób z wielu osadników.

W ramach prac nad rejestrem – baza danych DMW, opracowano również wizualizację komputerową, prezentującą lokalizacje zinwentaryzowanych osadników mułów węglowych na podkładach topograficznych, hydrograficznych i sozologicznych. Stronę główną wizualizacji przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wizualizacja zinwentaryzowanych depozytów mułów węglowych (strona główna)

Fig. 5. Visualization of inventoried deposits of coal sludge (home page)

## Podsumowanie

W artykule przedstawiono wyniki badań składu chemicznego oraz oznaczenia zawartości metali (analiza bezpośrednia) i wyniki analizy ekstraktu wodnego dwóch próbek mułów węglowych pochodzących z osadnika, oznaczonego na potrzeby projektu symbolem K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2).

Analiza składu chemicznego próbek mułów pochodzących z osadnika K17 (próbki o nr K17/1 i K17/2) wykazała, że ich głównymi składnikami są:

- ✧ krzemionka  $\text{SiO}_2$ , której zawartość waha się w granicach od 42,77 do 51,46%,
- ✧ węgiel, którego zawartość waha się w granicach od 23,25 do 25,04%,
- ✧  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , którego zawartość waha się w granicach od 5,57 do 6,68%.

Analiza bezpośrednia próbek mułów pochodzących z osadnika K17 w zakresie metali wykazała przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń w zakresie:

- ✧ baru 423,91–708,11 mg/kg s.m. – przy wartości dopuszczalnej 200 mg/kg s.m. (w obu próbkach),
- ✧ kobaltu 55,22 mg/kg s.m. – przy wartości dopuszczalnej 20 mg/kg s.m. (próbki nr K17/1) zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 1359).

Analiza ekstraktu wodnego próbek mułów pochodzących z osadnika K17, zarówno w zakresie parametrów podstawowych jak i metali, nie wykazała przekroczeń najwyższej dopuszczalnej wartości substancji szkodliwych dla środowiska wodnego zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego – załącznik 1, tabela I i II (Dz.U. z 2009 r. Nr 27, poz. 169). Tak więc metale, dla których stwierdzono przekroczenia w analizie bezpośredniej, występujące w formach związanych nie stanowią tym samym zagrożenia dla środowiska.

Opracowana komputerowa baza danych o depozytach mułów węglowych wraz z wizualizacją ich położenia na podkładach mapowych, prezentując kompleksową charakterystykę ilościowo-jakościową danego obiektu, stanowi pomocnicze narzędzie dla właścicieli osadników. Umożliwia ona sprawne zarządzanie, optymalny dobór technologii eksploatacji i odzysku oraz monitoring oddziaływania na środowisko (Instrukcja... 2011; Witkowska-Kita i in. 2012; Blaschke i in. 2012, w druku).

Wyniki projektu rozwojowego Nr N R09 006 06/2009 pn. „Identyfikacja potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania” były również prezentowane w Roczniku Ochrony Środowiska 2011 r., Tom 13 oraz na łamach czasopism specjalistycznych, tj. m.in.: Przegląd Górniczy, Czasopismo Techniczne. Wyniki badań będą mogły być wykorzystane przy analizach kierunków zagospodarowania mułów zdeponowanych w osadnikach (Hycnar, Bugajczyk 2004; Hycnar 2006).

## Literatura

- Projekt rozwojowy Nr N R09 006 06/2009 pn. „Identyfikacja potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania”. IMBiGS, Warszawa 2009.
- LUTYŃSKI A. i in., 2010 – Sprawozdanie z pracy NB- 208/RG-5/09 wykonywanej w ramach projektu Nr N R09 0006 06/2009 – Zadanie 2 „Identyfikacja ilościowo-jakościowa depozytów mułów węglowych”. Gliwice 2010, (praca niepublikowana).
- BAIC i in. 2010 – BAIC I., BLASCHKE W., SZAFARCZYK J., 2010 – Depozyty mułów węglowych źródłem paliwa energetycznego – informacja o projekcie rozwojowym. Przegląd Górniczy Nr 1–2, s. 73.
- SOBKO W., BAIC I., 2011– Inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa depozytów mułów węglowych. Politechnika Koszalińska. Rocznik Ochrona Środowiska Tom 13. Rok 2011, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska ISSN 1506-218X, Koszalin.
- BLASCHKE i in. 2011 – BLASCHKE W., BAIC I., SOBKO W., LUTYŃSKI A., SZPYRKA J., 2011 – Analiza ilościowa, jakościowa i potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych. Monografia: Zrównoważona produkcja i konsumpcja surowców mineralnych; Wyd. IGSMiE, PAN, Kraków.
- LUTYŃSKI A., SZPYRKA J., 2012 – Analiza właściwości fizykochemicznych depozytów mułów węglowych pod kątem doboru technologii ich wzbogacania. Polityka Energetyczna (w druku).
- Instrukcja obsługi Bazy Danych Osadników – Panel użytkownika, ZUG Sp. z o.o., Jaworzno, 2011.
- WITKOWSKA-KITA i in. 2012 – WITKOWSKA-KITA B., BAIC I., LUTYŃSKI A., SUPONIK T., 2012 – Identyfikacja depozytów mułów węglowych – własności chemiczne. Baza Danych (DMW). Monografia Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych. Instytut Techniki Górniczej KOMAG.
- BLASCHKE i in. 2012 – BLASCHKE W., BAIC I., WITKOWSKA-KITA B., LUTYŃSKI A., SUPONIK T., 2012 – Deposits of coal sludge-chemical properties. Data base (DMW), Materiały Konferencyjne, Progressive technologies of exploration, extraction and beneficiation of mineral deposits and environment protection. Demianowska Dolina 2012 (w druku).
- HYCNAR J.J., BUGAJCZYK M., 2004 – Kierunki racjonalnego zagospodarowania drobnoziarnistych odpadów węglowych. Polityka Energetyczna, t. 7, z. spec.
- HYCNAR J.J., 2006 – Paleniska fluidalne przykładem racjonalnego rozwiązywania problemu odpadów. Polityka Energetyczna, t. 9, z. spec.

## Chemical parameters of coal sludge deposits. DMW database

### Abstract

In order to develop the most cost-effective enrichment technology for inventoried deposits of coal sludge, detailed qualitative research was carried out under the project entitled "Identification of the energy potential of coal sludge deposits in the national fuel balance and technological development strategy for their use". The most modern methods of geophysical profiling techniques were applied for determining the horizontal distribution of coal deposits at different depths, and probing techniques to determine the distribution of deposits in vertical planes.

Research was also performed on the basic physical and chemical parameters of coal sludge samples originating from inventoried deposits. For this purpose, a testing algorithm was defined and the range necessary to determine the physical and chemical parameters of individual coal sludge samples were determined.

The chemical composition of the coal sludge samples denoting content of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_c$ ,  $\text{C}$ , and  $\text{P}_2\text{O}_5$  was analyzed in order to make a qualitative identification.

The content of metals was determined, including arsenic, bar, chrome, tin, zinc, aluminum, cadmium, cobalt, magnesium, manganese, copper, molybdenum, nickel, lead, mercury, vanadium, and calcium.

The analysis involved the aqueous extract prepared from samples of coal sludge by marking the following basic parameters: pH, conductivity, TDS, salinity, temperature, ChZTCr, phenols, ammonia nitrogen, nitrate nitrogen (V), nitrate nitrogen (III), free cyanides, chlorides, sulfates (VI), sulfides, chromium (VI), PAHs, TOC, SPC nonionic, anionic SPC, and metals – listed above.

These studies were performed in the Department of Mineral and Waste Utilization and in the Institute of Geology, Faculty of Mining and Geology. Markings were made on the basis of Polish Standards and according to procedures developed in the laboratory.

This paper presents the results of the determination of the chemical composition and metal content (direct analysis) together with the basic physical parameters. The paper presents the results of the analysis of an aqueous extract. Some exemplary results are presented on two samples of coal sludge from the settling tank, designated for the project symbol K17 (samples Nos. K17/1 and K17/2).

The article also includes information about the registry of coal sludge deposits (DMW database) created for the project.

DMW database contains data on:

- ✧ location – name, contact details, the owner, a description of the location, geographical coordinates,
- ✧ the type and amount (volume) of deposited waste,
- ✧ the type and quantity of samples collected from the settling tank with a metric and a sketch of applying the depth of the hole,
- ✧ qualitative analysis of test results with marking parameters such as transient and hygroscopic moisture, content of ash, sulfur, volatile matter and calorific value in the analytical working and a dry state,

- ✧ the results of granulometric and densitometry analysis of averaged samples from selected settling tanks.
- ✧ the estimated approximate potential energy value of a settling tank.

The database also enables:

- ✧ aggregating (combining) data in order to present data from many settling tanks,
- ✧ sorting data (ascending or descending) by a selected physical parameter,
- ✧ filtering data
- ✧ exporting data to disk in Excel spreadsheet format – for subsequent treatment or consultation in offline mode (without network).

During work on the database DMW, a computer visualization was also developed presenting the location of inventoried coal sludge settling tanks on topographic, hydrographic, and zoological maps.

KEY WORDS: coal, coal sludge, chemical parameters, physical parameters, database