

Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym

*Czesława Rosik-Dulewska, Urszula Karwaczyńska
Uniwersytet Opolski*

1. Wstęp

Grupę odpadów mineralnych stanowią m.in. popioły lotne i żużle z elektrowni spalających węgiel kamienny i brunatny. Obecnie jeszcze około 40% popiołów lotnych jest gromadzona na składowiskach. Lokowanie popiołów na nie izolowanych od podłoża składowiskach powoduje wymywanie do gleb i wód gruntowych rozpuszczalnych substancji chemicznych w nich zawartych. Dlatego też ważne jest prowadzenie badań nad wymywalnością składników rozpuszczalnych z popiołów i ich rozprzestrzenianiem się w środowisku.

Aby ograniczyć powierzchniowe składowanie popiołów, wciąż poszukuje się nowych możliwości gospodarczego ich wykorzystania, co wymaga dobrej i poprzedzonej badaniami znajomości ich składu fizykochemicznego, właściwości i podatności na dalszą przeróbkę wg różnych technologii oraz zachowań w zetknięciu z różnymi czynnikami zewnętrznymi. Wykorzystywanie UPS do wytwarzania betonów, wyrobów i materiałów budowlanych wymaga przeprowadzenia badań promieniotwórczości i zawartości metali ciężkich ze względu na konieczność ochrony zdrowia ludzi.

W ostatnich latach w coraz szerszym zakresie stosuje się odpady energetyczne jako składnik spoiw mieszanych przydatnych do wykonywania ulepszonego podłoża zwłaszcza przy stosowaniu cementów z dodatkami UPS w budownictwie hydrotechnicznym, budowie uszczelnień oraz do podsadki, wypełniania zrobów i profilaktyki przeciwpożarowej w podziemiach kopalń. Wpływ lokowania popiołów w wyrobiskach górniczych jest oceniany na podstawie opinii hydrogeologicznej w rejonie lokowania oraz testów wymywalności podstawowych składników zanieczyszczeń z odpadów.

Celem prezentowanych badań było poznanie dynamiki procesów ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych z węgla kamiennego oraz określenie wpływu wymywanych substancji na środowisko wodne.

Pełną ocenę wpływu na środowisko sporządzono wykorzystując obowiązujące regulacje prawne (w tym Prawa Geologicznego i Górniczego, Ustawy o odpadach oraz wykonawczych aktów prawnych do niej).

2. Właściwości fizyko-chemiczne popiołów lotnych

Właściwości popiołów lotnych uzależnione są od rodzaju spalanego węgla, parametrów technologicznych procesu spalania oraz rodzaju ich transportu i składowania.

Skład chemiczny odpadów paleniskowych zależy od rodzaju spalanego węgla, zawartych w nim części niepalnych oraz parametrów technicznych urządzeń elektrowni (kotły, odpylacze, instalacje odsiarczania spalin).

Do podstawowych właściwości odpadów paleniskowych, mających wpływ na środowisko należy zaliczyć: skład granulometryczny, strukturę uziarnienia, porowatość, wilgotność, gęstość, właściwości filtracyjne, promieniotwórczość, skład chemiczny oraz rozpuszczalność w wodzie.

Skład granulometryczny popiołów zależy głównie od rodzaju węgla i typu kotłów, w których jest spalany oraz od miejsca pobrania próby. Popioły charakteryzują się drobnym uziarnieniem o przewadze cząstek pyłowych (0,05÷0,002 mm), co stanowi 60÷90% ich ogólnej masy. Frakcja żwirowa (25÷2 mm) stanowi 0÷2%, piaskowa (2÷0,05 mm) – 5÷40%, a ilowa (2÷1 μm) – 2÷12% ogólnej masy popiołu [2,3].

Od udziału frakcji pyłowej i ilowej zależne są właściwości filtracyjne i pyłące. Struktura popiołów zależy od rodzaju węgla i temperatury spalania. We frakcjach żwirowych i piaskowych przeważają okruchy i zlepionce o nieregularnej budowie, a we frakcjach pyłowych i ilowych regularne, obtoczone ziarna. Ze względu na właściwości pyłące popiołów należy zwrócić uwagę na tzw. mikrosfery (ziarna kuliste puste wewnątrz, o średnicy 20÷300 μm), których mała gęstość objętościowa (0,45÷0,6 g/cm³) powoduje, że podczas hydraulicznego składowania wypływają one na powierzchnię wody, wysychają i porywane zostają przez wiatr [2]. Mikrosfery stanowią 1÷3% ogólnej masy odpadów paleniskowych [3].

Popiół lotny wykazuje dużą porowatość, która w zależności od jego uziarnienia i sposobu składowania waha się w granicach 45÷65% [2,3].

Wilgotność popiołów uzależniona jest przede wszystkim od porowatości i osiąga wartość 1÷5% dla suchych odpadów, a ok. 50÷80% w przypadku całkowitego wypełnienia porów wodą. Popioły o wilgotności powyżej 18÷25% nie wykazują właściwości pyłących [2,5].

Gęstość popiołów zależy od gatunku spalanego węgla i wynosi $1,9\div 2,4\text{ g/cm}^3$. Jest ona mniejsza niż gęstość gruntów piaszczystych i pylastych ($2,60\div 2,75\text{ g/cm}^3$). Gęstość objętościowa zależy od: gęstości, porowatości, wilgotności odpadów i zmienia się w bardzo szerokim zakresie np. dla popiołów usypanych w stanie suchym wynosi $0,8\div 1,0\text{ g/cm}^3$, a przy pełnym nasyceniu wodą $1,5\div 1,7\text{ g/cm}^3$ [2].

Od właściwości filtracyjnych popiołów zależy w dużej mierze wpływ składowisk na wody gruntowe. Określane są one za pomocą współczynnika filtracji (k), prędkości filtracji (v) i współczynnika odsączalności grawitacyjnej (μ) [2]. Współczynnik filtracji w przypadku mokrych składowisk popiołów wynosi średnio $10^{-7}\div 10^{-5}\text{ m/s}$ [6]. Popiół jest materiałem trudno odsączalnym ($\mu=0,002\div 0,08$) np. w porównaniu z gruntami naturalnymi np. dla gliny $\mu=0,01\div 0,05$; dla piasków drobnych $\mu=0,15\div 0,20$ [2].

Zgodnie z zarządzeniem Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z dn. 19.05.1989r. popioły zalicza się do odpadów zawierających substancje promieniotwórcze, lecz nie będących odpadami promieniotwórczymi [7]. Zgodnie z zaleceniami Głównego Instytutu Górnictwa odpady, w których stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych nie przekraczają wartości 350 Bq/kg dla Ra-226 i 230 Bq/kg dla Ra-228 mogą być składowane na powierzchni oraz wykorzystywane do robót inżynierskich. Materiały odpadowe, w których sumaryczne stężenie izotopu radu nie przekracza 10 Bq/kg mogą być stosowane do podsadzki metodą mokrą oraz wypełniania starych zrobów w kopalniach [7].

Dla określenia promieniotwórczości materiałów odpadowych w tym popiołów lotnych wykorzystywanych w budownictwie mieszkaniowym stosuje się „Instrukcje nr 234 ITB” [8].

Podstawowymi składnikami popiołów są tlenki: krzemu, glinu i żelaza. W znacznie mniejszych ilościach występują tlenki: wapnia, magnezu, sodu, potasu i inne [2,10]. Biorąc za podstawę skład chemiczny popiołów lotnych, w przeliczeniu na: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , przeprowadzono w Polsce ich klasyfikację na krzemianowe, glinowe i wapieniowe [11].

Przemysł cementowy wykorzystuje głównie krzemianowe popioły lotne, a więc popioły ze spalania węgla kamiennego. Właściwościami decydującymi o ich zastosowaniu są: aktywność pucolanowa (zdolność wiązania w środowisku wodnym przez składniki popiołu lotnego wodorotlenku wapnia, prowadząca do wytworzenia faz o właściwościach hydraulicznych), drobne uziarnienie popiołu i ich kulisty kształt.

W zależności od rodzaju stosowanej metody odsiarczania spalin używany popiół charakteryzuje różna zawartość produktów odsiarczania oraz nieprzereagowanego sorbentu.

Badając rozpuszczalność krajowych popiołów lotnych w wodzie stwierdzono, że w zależności od rodzaju popiołu rozpuszczeniu może ulec od 0,5% (popioły glinowe) do 10% i więcej ich masy (popioły wapniowe) [11,12].

Badania przeprowadzone przez naukowców z Uniwersytetu Michigan (intensywne wytrząsanie 100 g popiołu w 1l wody destylowanej w sposób ciągły w czasie 24 h) wykazały, że ilość rozpuszczonej substancji stałej waha się w granicach 1,0÷1,7% [3,12].

W warunkach naturalnych, przy jednorazowym kontakcie popiołu z wodą przechodzi do niej niewiele substancji rozpuszczalnych zawartych w odpadach (20÷30%). Stanowi to zaledwie 0,5÷1% suchej masy popiołów. Jedynie w wyniku wielokrotnego kontaktu wody z popiołami (w obiegach zamkniętych) następuje większe ich wylugowanie (30÷50% części rozpuszczalnych) – 1÷1,5% suchej masy odpadów [2].

Generalnie obserwuje się, że wraz ze wzrostem krotności przemywania popiołów wodą maleje ilość wymywanych z nich związków [2,12].

Głównymi substancjami rozpuszczającymi się w wodzie są wodorotlenki i siarczany wapnia, magnezu, potasu i sodu. Stanowią one ponad 98% ilości wszystkich składników ulegających wylugowaniu z popiołów. Uzyskane w badaniach laboratoryjnych wyciągi wodne z popiołów charakteryzują się zwiększoną alkalicznością i twardością oraz zwiększoną zawartością jonów SO_4^{2-} . Wody te są pozbawione zanieczyszczeń organicznych ($\text{BZT}_5=0$) oraz substancji biogenych – azotanów i fosforanów [2].

Pierwiastki śladowe występują w popiołach w znikomej ilości i stanowią 0,1÷0,3% ogólnej masy odpadów paleniskowych [2].

Pierwiastki śladowe są trudno wymywane, a ich zawartość w wyciągu wodnym jest często na granicy wykrywalności i tylko w sporadycznych przypadkach przekracza granice dopuszczalne dla wód pitnych i powierzchniowych [2,12]. Z mikroelementów najłatwiej rozpuszczają się bor i kadm. Minimalna rozpuszczalność metali ciężkich spowodowana jest silnie zasadowym odczynem wyciągów wodnych z popiołów ($\text{pH}=9,0\div 12,0$). Wyjątek stanowi chrom, którego rozpuszczalność zwiększa się wraz ze wzrostem odczynu zasadowego [2,3].

3. Sposoby składowania popiołów

Popioły składowane są dwoma podstawowymi metodami: na sucho lub na mokro wraz z jego modyfikacją czyli technologią emulgatu.

W przypadku składowania na sucho rozładunek transportowanych odpadów odbywa się mechanicznie (spycharkami, zgniatarkami). Suche składowiska budowane są warstwami o grubości 3÷6 m [2].

W naszym kraju najczęściej stosuje się składowanie popiołów metodą mokrą. Odpady transportowane są hydraulicznie (rurociągami) w postaci mieszaniny popiołu i wody (pulpy) w stosunku 1:5 ÷ 1:20, a najczęściej 1:10. Pulpa wylewana jest do zbiorników składowiska, zwanych kwaterami. Mokre składowiska budowane są etapami (po 3÷5m wysokości), a ich docelowa wysokość wynosi ok. 30 m [2,3]. Woda nadosadowa nie powinna być odprowadzana do odbiorników (rzek, strumieni) – ale zwracana do ponownego wykorzystania w wytwarzaniu pulpy – obieg zamknięty [3].

W dziedzinie składowania popiołów na szczególną uwagę zasługuje składowanie metodą tzw. emulgatu. Inaczej jest ona zwana technologią suspensji tiksotropowej, gdyż wykorzystuje zjawisko tiksotropii. W tym celu popiół jest intensywnie mieszany z wodą w stosunku wagowym 1:1 do 3:1, dając gęstą pulpę – emulgat. Emulgat transportowany na składowiska szybko tężeje i twardnieje bez wydzielania wody nadosadowej. Wiązanie następuje w ciągu 4÷6 h po składowaniu i kończy się w 72÷120 h. Stężony emulgat charakteryzuje się niską wodoprzepuszczalnością ($k=10^{-6}÷10^{-10}$ m/s) i znaczną wytrzymałością na ściskanie ($3÷10$ kg/cm²) [2,3,12]. Technologia ta została po raz pierwszy wdrożona do praktyki przemysłowej w energetyce polskiej w Elektrowni Łągisza, 1983r i stanowi oryginalne rozwiązanie techniczne [10,13].

Optymalnym rozwiązaniem jest wykorzystanie technologii suspensji tiksotropowej (emulgatu wytwarzanego na bazie kopalnianych wód słonych) w lokowaniu popiołów w wyrobiskach górniczych. Tężejący emulgat może związać nawet do 90% słonej wody i rozpuszczonych w niej soli. Pozostała ewentualnie woda nadosadowa może być powtórnie zastosowana do wytwarzania następnych porcji emulgatu.

Najpoważniejszym problemem z punktu ochrony środowiska, związanym ze składowaniem popiołów jest wymywanie z nich soli i pierwiastków śladowych poprzez przesączającą się wodę i wprowadzenie wraz z filtratem substancji rozpuszczalnych do wód powierzchniowych i podziemnych.

Zredukowanie wpływu filtratu można osiągnąć poprzez zastosowanie odpowiednich sztucznych materiałów uszczelniających (m.in. geomembrany o różnej gęstości) lub wykorzystanie naturalnych gruntów nieprzepuszczalnych albo stosując uszczelnienie podwójne mineralno-sztuczne [3,14].

W przypadku składowania na sucho źródłem filtratu jest przesączająca się przez odpady woda opadowa. Popioły charakteryzują się dużą pojemnością wodną i właściwościami pucolanowymi (wiązanie materiału w obecności wody i aktywatorów chemicznych – jony Ca⁺², Na⁺) co sprawia, że wpływ filtratu pojawia się bardzo późno. Po zakończeniu eksploatacji składowiska wykonuje się rekultywację techniczną i biologiczną, co pozwala na zredukowanie przesączających się odcieków [3].

W przypadku składowania popiołów na mokro, przy zastosowaniu zamkniętego obiegu wodnego źródłem zanieczyszczeń wód podziemnych jest głównie woda nadosadowa infiltrująca poprzez odpady w kierunku warstwy wodonośnej [2,3]. Do zanieczyszczeń wód nadosadowych należą głównie: substancje rozpuszczone ($1000\div 2500\text{ mg/dm}^3$), siarczany ($500\div 1000\text{ mg/dm}^3$), związki żelaza ($2\div 4\text{ mg/dm}^3$), chlorki oraz zwiększony odczyn pH [2].

Składowanie popiołów technologią emulgatu jest stosunkowo nową metodą, jednak cechy emulgatu i sposoby zabezpieczania jego składowiska pozwalają sądzić, że jeżeli wystąpi tu przesączanie wód, to po bardzo długim czasie i będzie połączony ze znikomym wydatkiem filtratu i o prawdopodobnie niskiej koncentracji substancji rozpuszczonych [3].

4. Gospodarcze wykorzystanie popiołów

Popiół lotny wprowadzany do cementów zmienia w pewnym stopniu jego właściwości. Czas wiązania cementu popiołowego znacznie się wydłuża w porównaniu z cementem portlandzkim, zwłaszcza w niskich temperaturach.

Drugą charakterystyczną cechą cementów zawierających popiół lotny jest stosunkowo wolne narastanie wytrzymałości w początkowej fazie dojrzewania. Jednak po dłuższym okresie, wartości wytrzymałościowe obu cementów zbliżają się do siebie, a ostatecznie wytrzymałość na ściskanie jest wyższa w przypadku cementu zawierającego popiół lotny od cementu portlandzkiego. Oba cementy są w tej samej klasie wytrzymałościowej. Powolne dojrzewanie cementu popiołowego jest też zaletą. Jest to cecha pożądana w przypadku betonowania obiektów o dużych powierzchniach, które przy szybkim twardnieniu mają tendencję do spękania, przez co obniża się ich wytrzymałość.

Do bardzo ważnych cech cementów zawierających popiół lotny należy zaliczyć podwyższoną odporność betonów wykonanych z udziałem cementów popiołowych na korozyjne oddziaływanie środowisk chemicznych, ich wysoką wodoszczelność i ograniczony skurcz. Betony z cementu popiołowego mają niższą porowatość, co również korzystnie wpływa na ich wytrzymałość. Wysoka odporność cementów popiołowych na agresję chemiczną potwierdzają wyniki badań trwałości zapraw cementowych przechowywanych w roztworze siarczanu sodu. Destrukcja stwardniałego zaczynu cementowego, w przypadku agresji siarczanowej, następuje w wyniku ekspansji spowodowanej powstaniem gipsu i ettringitu. Ograniczenie zawartości tych związków i wielkości ich kryształów w zaczynie cementowym poprzez wprowadzenie substancji, które wiążą tworzące je jony w związki nie powodujące pęcznienia, skutecznie zmniejsza wielkość ekspansji. Rolę czynnika hamującego tę ekspansję mogą odegrać popioły lotne [4, 9].

Zastosowanie popiołów lotnych do produkcji betonu powoduje obniżenie zapotrzebowania na wodę i poprawia urabialność mieszanki. Pozytywny wpływ na urabialność mieszanki poprzez zastosowanie popiołów lotnych spowodowany jest kulistym kształtem cząstek, jednak inkluzja popiołów lotnych w mieszance ma fizyczny wpływ na modyfikowanie flokulacji cementu, z wynikającym stąd obniżeniem zapotrzebowania na wodę. Zmieniona dyspersja cząstek cementu wpływa na mikrostrukturę zaczynu, przede wszystkim na rozkład i wymiar porów. Zmniejsza się średni wymiar porów, w wyniku czego przepuszczalność zaczynu, a tym samym betonu obniża się. Podwyższenie wytrzymałości betonu dzięki zastosowaniu popiołów lotnych jest nie tylko wynikiem ich pucolanowości, ale również zdolności małych cząstek popiołu do wpasowywania się między cząstki cementu [4, 9].

Rozpoczęte przed kilku laty lokowanie popiołów elektrownianych w podziemnych wyrobiskach górniczych jest jedną z bardziej efektywnych metod ich zagospodarowania. W latach 1987÷1991 nastąpił ponad trzykrotny wzrost zagospodarowania popiołów lotnych i żużli w wyrobiskach górniczych [10,13÷17,20].

Główna idea lokowania popiołów w podziemnych wyrobiskach eksploatacyjnych stała się inspiracją do przeprowadzenia badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszej pracy.

Do najbardziej rozpowszechnionych metod lokowania materiałów w wyrobiskach pogórnich należą metody hydrotransportu. Odpady przed gospodarczym wykorzystaniem powinny być poddane badaniom, ocenie ich przydatności względnie uciążliwości dla środowiska wodnego. Dlatego też prowadzi się badania w zakresie m.in. promieniotwórczości badanego materiału podszkawkowego oraz przeprowadza się testy wymywalności zgodnie z Rozporządzeniem z dnia 21.12.1999r. (Dz.U. Nr 110, poz.1263). Uzyskane wyniki wymywalności poszczególnych składników oraz pH porównywane są z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń wprowadzanych do wód lub do ziemi [16,19,20].

5. Część doświadczalna

5.1. Charakterystyka właściwości fizyko-chemicznych analizowanych popiołów

Własności fizyczne i chemiczne popiołów takie jak: powierzchnia właściwa (PN-8/B-04300), gęstość właściwa (PN-76/B-06714/03), gęstość nasypowa (PN-77/B-06714/07), skład ziarnowy (PN-91/B-06714/15), oznaczenie składu podstawowego oraz oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych

wykonano metodą spektrometrii rentgenowskiej fluorescencji SRF, po przepaleniu próby w temp. 800°C.

Wyniki analiz radiometrycznych wskazują, że analizowany popiół, może być składowany na powierzchni i wykorzystywany do robót inżynierskich oraz stosowany do podsadzki i wypełniania starych zrobów w kopalniach, natomiast nie może być dopuszczony do produkcji materiałów budowlanych.

5.2. Badanie podatności na wymywanie składników rozpuszczalnych z popiołów w warunkach statycznych – test wymywalności (popiół : woda destylowana)

Celem badania było określenie podatności na ługowanie składników rozpuszczalnych zawartych w popiołach, a tym samym określenie wielkości i rodzaju zanieczyszczeń mogących oddziaływać na grunty, wody podziemne i powierzchniowe. Przeprowadzone badania testowe pozwalają na dokonanie oceny zagrożenia wód na skutek składowania odpadów.

Badaniom ługowalności w warunkach statycznych poddano próbę popiołów po odsiarczeniu. Przeprowadzono test wymywalności stosując metodę wyciągu wodnego 1:10 [20].

Wyciąg wodny poddano analizie na zawartość składników ługowanych. Oznaczono pH, przewodność elektrolityczną właściwą, stężenie jonów: wapniowych, chlorkowych, siarczanowych, amonowych, azotanowych (zgodnie z obowiązującymi polskimi normami) oraz pierwiastków śladowych (metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ASA na aparacie PU 9100 X).

5.2.1. Wyniki badań

Wyniki badań uzyskane z testu wymywalności (tabela 1) porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wskaźnikami zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi [18]. Eluat z popiołów charakteryzuje się wysokim, przekraczającym dopuszczalne wartości, stężeniem jonów siarczanowych, zwiększonym przewodnictwem ($8,4 \div 104,9$ mS/cm) i odczynem ($12,3 \div 12,5$). Pozostałe jony podstawowe, jak i pierwiastki śladowe wymywają się w ilościach niższych niż wartości dopuszczalne.

Tabela 1. Wyniki badań wymywalności składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych wodą destylowaną metodą statyczną (test wymywalności)

Table 1. Results of soluble components leachability analysis form fly ash with distilled water using static method (leachability test)

Lp.	Oznaczany składnik [mg/dm ³]	Popiół + woda destylowana w stosunku 1:10	Wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi [18]
1	pH	12,4	6,5 ÷ 9,0
2	Przewodność [mS/cm]	8,4	1,20
3	Ca ²⁺	914	0,0
4	NH ₄ ⁺	1,22	10÷20
5	Cl ⁻	45,26	1000
6	SO ₄ ²⁻	604	500
7	NO ₃ ⁻	0,05	30
8	Cr	0,29	0,7
9	Co	0,05	0,0
10	Ni	0,10	2,0
11	Cd	0,02	0,1
12	Pb	0,33	0,5
13	Zn	0,00	2,0
14	Cu	0,02	0,05
15	Mn	0,04	0,8
16	Fe	0,35	10

5.3. Ługowanie składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych w warunkach dynamicznych

Celem badania było ustalenie przebiegu uwalniania się składników rozpuszczalnych w warunkach dynamicznych, symulujących przebieg ługowania w warunkach naturalnych w przypadku składowania popiołu na powierzchni. Ługowanie przeprowadzono wodą odpowiadającą ilości opadów dla miasta Opola. Badania te prowadzono w czasie:

- rzeczywistym – trzech miesięcy,
- symulowanym – sześciu miesięcy.

5.3.1. Metodyka badań

Zestaw doświadczalny składał się z ustawionych pionowo lizymetrów – o średnicy 0,05 m (powierzchnia czynnego przekroju $F= 0,001969 \text{ m}^2$) i wysokości czynnej 0,88 m. Kolumny wypełniono mieszaniną popiołu z wodą destylowaną w stosunku 1:1.

Po odsączeniu wierzchnią warstwę popiołów zalewano ustalonymi dawkami wody. Do obliczeń przyjęto ilość wody odpowiadającej wysokości średniorocznych opadów z wielolecia 1961÷1980 dla miasta Opola, która wynosi 649 mm. Wyliczona na tej podstawie dawka jednostkowa wynosiła 1,78 mm/dobę (1780 ml/m²/dobę). Przeliczając na powierzchnię przekroju kolumn odpowiada to dobowej dawce zalewowej 3,5 cm³. Do badań stosowano wodę o pH w granicach 5,8÷6,2.

Doświadczenie przeprowadzono w dwóch wariantach:

- badanie ługowalności składników rozpuszczalnych przy codziennym zalewaniu dawką dobową w czasie rzeczywistym trzech miesięcy,
- badania ługowalności składników rozpuszczalnych przy zalewaniu dawką miesięczną (rozłożoną na dwa dni) w czasie symulowanym dla sześciu miesięcy.

W obu przypadkach odcieki z dawki miesięcznej poddawano analizie chemicznej wg metodyk opisanych wcześniej.

5.3.2. Wyniki badań

Wyniki badań dynamiki ługowania popiołów przy stałym obciążeniu wodą ługującą przedstawiono w tabeli 2.

Badania ługowalności popiołów metodą dynamiczną w czasie symulowanym (wariant I) i rzeczywistym (wariant II) wykazały spadek stężenia wymywanych składników podstawowych w miarę upływu czasu, przy czym w wariantcie II spadek ten zaznacza się bardziej gwałtownie. W przypadku pierwiastków śladowych tendencję spadkową w oznaczanej ilości wymytego składnika wykazuje jedynie mangan i kadm, nie dostrzega się natomiast podobnych prawidłowości w dynamice wymywania pozostałych mikroelementów w kolejnych miesiącach badań.

Odcieki z poszczególnych miesięcy półrocza badań symulowanych odznaczają się wysokim pH (powyżej 12,5), nie wykazującym tendencji do zmian, natomiast w pierwszym miesiącu badań w czasie rzeczywistym wartość pH eluatu jest niższa (7,95) i rośnie w miesiącach następnych.

Tabela 2. Wyniki badań wymywalności składników rozpuszczalnych z warstwy popiołów lotnych o wysokości czynnej 0,88 m, średnicy 0,55 m i powierzchni czynnego przekroju $F = 0,001969 \text{ m}^2$ (metoda dynamiczna)

Table 2. Results of soluble components leachability analysis form fly ash deposit with active height 0.88 m and active diameter 0.55 m and total cross-section $F = 0.001969 \text{ m}^2$ (dynamic method)

Lp.	Oznaczany składnik	Okres symulowany [miesiące]						Okres rzeczywisty [miesiące]			Wartość dopuszczalna dla ścieków wprowadzonych do wód lub do ziemi
		I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	
1	pH	12,56	12,58	12,59	12,59	12,64	12,59	7,95	8,72	9,60	6,5÷9,0
2	Przewodność [mS/cm]	7,51	8,11	7,58	7,58	7,25	7,29	2,61	4,85	7,27	1,20
3	Ca ²⁺	905,6	768,0	752,0	556,8	336,0	228,0	176,0	16,0	9,6	0,0
4	NH ₄ ⁺	0,70	0,68	0,58	0,52	0,46	0,36	0,76	0,40	0,15	6,0
5	SO ₄ ²⁻	2000,0	1772,0	1659,0	1070,0	295,0	113,0	1287,0	220,0	60,0	500,0
6	Cl ⁻	88,0	84,0	80,0	128,0	108,0	84,0	90,0	44,0	28,0	1000,0
7	NO ₃ ⁻	0,08	0,07	0,08	0,05	0,02	0,06	0,14	0,30	0,33	30,0
8	Cr	1,59	1,66	1,60	0,92	0,12	0,00	1,20	0,11	0,26	0,7
9	Co	0,11	0,09	0,09	0,03	0,02	0,04	0,08	0,00	0,03	0,0
10	Ni	0,14	0,14	0,15	0,02	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	2,0
11	Cd	0,09	0,08	0,08	0,06	0,03	0,02	0,05	0,03	0,01	0,1
12	Fe	0,04	0,00	0,00	0,04	0,16	0,00	0,13	0,03	0,12	10,0
13	Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	2,0
14	Pb	0,13	0,13	0,19	0,09	0,07	0,10	0,15	0,13	0,61	0,5
15	Cu	0,24	0,04	0,04	0,04	0,07	0,00	0,03	0,06	0,07	0,05
16	Mn	0,09	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,00	0,00	0,8

Uwaga: 0,0 w ostatniej kolumnie oznacza brak normy

6. Podsumowanie i wnioski

Prace badawcze, mające na celu przedstawienie dynamiki procesów ługowania składników rozpuszczalnych z popiołów lotnych, prowadzone metodą dynamiczną w czasie symulowanym i rzeczywistym (ilością odpowiadającą wielkości opadów atmosferycznych dla regionu Opola) pozwalają stwierdzić, że podstawowymi składnikami ługującymi się w największych ilościach są jony siarczanowe, jony wapniowe i chlorkowe. Przekroczenie dopuszczalnego stężenia w stosunku do „Rozporządzenia dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi”, wykazują jedynie siarczany oraz chrom, ołów i kadm. Odcieki z popiołów cechują się także wysokim, przekraczającym dopuszczalne wartości odczynem (pH powyżej 12).

Analiza eluatów z popiołów, uzyskanych z badań metodą dynamiczną, wskazała na przekroczenia dopuszczalnych stężeń siarczanów w pierwszych miesiącach badań w czasie symulowanym (I – IV) i w pierwszym miesiącu badań w czasie rzeczywistym. Spadek zawartości (poniżej dopuszczalnych) zauważono już w II i III miesiącu badań w czasie rzeczywistym, a dopiero w V i VI miesiącu badań w czasie symulowanym.

Nie notuje się przekroczenia wartości dopuszczalnych dla pozostałych oznaczanych makroskładników. Dynamika ich wymywania przebiega podobnie jak w przypadku jonów siarczanowych, gdzie spadek stężeń w czasie, przebiega gwałtowniej w wariacie II (czas rzeczywisty). Jedynym pierwiastkiem śladowym, którego stężenia przekraczają dopuszczalne normy (w pierwszych czterech miesiącach badań prowadzonych w czasie symulowanym i w pierwszym miesiącu czasu rzeczywistego) jest chrom.

Określenie potencjalnego zagrożenia dla środowiska na podstawie standardowego testu wymywalności budzi pewne zastrzeżenia gdyż nie odzwierciedla ilości substancji wymywanych w warunkach naturalnych. W odniesieniu do stężeń uzyskanych z testu wymywalności wartość całkowita ładunku ługowanego wyznaczona na podstawie badań dynamicznych jest znacznie wyższa. Metoda dynamiczna (wariant I i II) symuluje przebieg procesu wymywania w warunkach naturalnych i pozwala przewidzieć rozkład stężeń wymytych zanieczyszczeń w założonym czasie.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzić należy, iż przy wstępnej ocenie wpływu składowisk popiołów na środowisko za bardziej wiarygodną można uznać metodę ługowania prowadzoną w czasie rzeczywistym.

Przeprowadzone badania potwierdzają tezę, że popioły lotne są podatne na uwalnianie z nich składników rozpuszczalnych i w związku z tym wykazują pewne negatywne tendencje z punktu widzenia wpływu na środowisko. Składowanie popiołów na powierzchni lub lokowanie w podziemiach kopalń może

spowodować degradację wód powierzchniowych i podziemnych w wyniku przenikania składników ługowalnych z odpadów w rejon ich składowania.

Na podstawie powyższych rozważań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Popioły lotne wykazują różną podatność na uwalnianie z nich składników rozpuszczalnych w zależności od warunków procesu ługowania.
2. Głównymi substancjami wymywanymi z analizowanych popiołów (w szeregu malejącym) są: jony siarczanowe, wapniowe, sodowe i chlorkowe; natomiast z pierwiastków śladowych Cr, Cd i Pb. Wymywalność pozostałych pierwiastków jest nieznaczna.
3. Eluaty z badanych popiołów charakteryzują się podwyższonym odczynem oraz przekraczającą dopuszczalne stężenia w stosunku do norm dla ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi zawartością niektórych wskaźników (SO_4^{2-} , Cr, Cd, Pb), co prowadzi w konsekwencji do negatywnego wpływu na środowisko wodne w rejonie składowania odpadów.
4. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że optymalną metodą dla oceny wpływu składowania powierzchniowego popiołów na środowisko jest metoda dynamiczna (wariant II), obrazująca przebieg procesów ługowania popiołów w warunkach rzeczywistych.
5. Składowanie popiołów na powierzchni lub lokowanie w podziemiach kopalń może spowodować degradację wód powierzchniowych i podziemnych w wyniku przenikania składników ługowalnych z odpadów w rejon ich składowania. Ponadto istnieje możliwość ich wykorzystania jako komponent do produkcji emulgatorów lub produktów o wytrzymałości lekkich betonów, które mogą być wykorzystywane w różnorodny sposób, na przykład do budowy wałów przeciwpowodziowych.

Literatura

1. *Założenia programu działań górnictwa węgla kamiennego i energetyki w zakresie zmniejszenia negatywnych skutków produkcji i spalania węgla na środowisko naturalne i optymalizacja działań organizacyjnych i inwestycyjnych w tym zakresie (synteza)*. Zespół powołany przez Ministra Przemysłu i Handlu. Katowice 1993.
2. **Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M.**: *Energetyka a ochrona środowiska*. Wyd. Nauk.-Tech. Warszawa 1993.
3. **Broś B.**: *Wpływ popiołów lotnych z węgla kamiennego na środowisko wodne*. Aura 1992,10.
4. **Grzegorzczak S., Lipowski G.**: *Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów*, Politechnika Opolska, 2002, Opole.
5. **Żak M.**: *Przyczyny i sposoby przeciwdziałania pyleniu popiołów lotnych na składowiskach*. Ochr. Pow. i Probl. Odp. 1994,1.

6. **Michalik B.:** *Promieniotwórczość naturalna popiołów i żużla*. Laboratorium Radiometrii GIG, Zalecenia w sprawie dopuszczalnych stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w odpadach wykorzystywanych do robót inżynierskich na powierzchni oraz lokowanych w podziemiach kopalń, Katowice 1993.
7. **Zarządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z 19.05.1989r.,** Monitor Polski Nr18,poz.125.
8. Instrukcja Nr 234 Instytutu Techniki Budowlanej pt.: *Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych*.
9. **Giergiczny Z., Gawlicki M.:** *Popiół lotny jako aktywny składnik cementów i dodatek mineralny do betonu*, Polski Cement, 2004, Kraków.
10. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Mineralne surowce odpadowe przemysłu energetycznego, cz. I – Metody zagospodarowania i II – Metody składowania*. Materiały Konferencyjne – Inicjatywy gospodarcze i legislacyjne w zakresie zarządzania środowiskiem w aspekcie jego ochrony, wydane przez Biuro Usług Geotechnicznych i Kartograficznych, Kraków 12,13.09.1996.
11. **Łączny J., Wita E., Rzychoń D.:** *Próba określenia obszaru wymywania jonów: wapniowego i siarczanowego z popiołów lotnych w wodzie*. Arch. Ochr. Środ.,1990,1-2.
12. **Hycnar J. i współ.:** *Oznaczanie zawartości substancji rozpuszczalnych w wodzie w popiołach lotnych i żużlach. Praca analityczno-badawcza*, Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrownianych, Katowice 1983r.
13. **Hycnar J.:** *Wykorzystanie odpadów z przeróbki i spalania węgla kamiennego*. Materiały Konferencyjne - *Wykorzystanie odpadów kopalnianych i pyłów elektrownianych w aspekcie ochrony środowiska*, Instytut Mechaniki Górotworu PAN, Kraków 24.06.1993.
14. **Maciejowski M.:** *Lokowanie w górotworze odpadów górniczych i elektrownianych*. Aura, 1993/10
15. **Król R.:** *Lokowanie odpadów paleniskowych w górnictwie węgla kamiennego*. Aura 1992/10.
16. **Mysiek Z., Plewa F.:** *Zagospodarowanie odpadów elektrownianych i poflotacyjnych w podsadce samo zestalającej*. Politechnika Śląska
17. *Ocena warunków koniecznych do bezpiecznego pod względem ekologicznym wykorzystania popiołów lotnych i żużla dostarczanego przez PPH UTEX do podsadki, wypełniania zrobów, budowy tam i profilaktyki przeciw pożarowej w podziemiach kopalń*, T 1, ekspertyza naukowa, Zabrze 1993.
18. *Rozporządzenie z 24.07.2006r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych wprowadzanych do wód lub do ziemi*, Dz. U. Nr137, poz.984 z 31 lipca 2006r..
19. *Gospodarcze wykorzystanie popiołów lotnych i żużla w podziemiach kopalń w aspekcie ochrony środowiska naturalnego*, materiały konferencyjne Rybnik 09.03.1994.
20. *Rozporządzenie z dnia 21.12.1999r., Dz.U. Nr 110, poz. 1263.*

Methods of Leaching Contaminants from Mineral Waste in the Aspect of its Potential Utilization in Hydrotechnical Construction

Abstract

The research conducted in static and dynamic conditions was aimed at determining the vulnerability of soluble compounds contained in ashes to leaching with the objective to define the quantity and type of contaminants which may affect soil, ground and surface waters in the case of ash utilization or disposal on land surface.

Silica, aluminum and iron oxides are the basic compounds of fly ashes while calcium, magnesium, potassium as well as other oxides occur in significantly less amounts. Taking into account the chemical composition recalculated into SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , SO_3 , the following 3 categories of ashes have been recognized in Poland: silica, aluminum and calcium ashes.

Solubility tests of the Polish fly-ashes showed that depending on the ash category, 0,5% (aluminium ashes) up to 10% and more (calcium ash) of their mass may dissolve in water.

In different conditions of the leaching processes, the vulnerability of fly ashes to the release water soluble compounds contained in them may vary. The main substances leached from the analyzed ashes (in descending order) were sulphates, calcium, sodium and chloride ions, while the trace elements included chromium, cadmium and lead. The leachability of other elements was insignificant.

Eluates from the investigated fly-ashes were characterised by an elevated reaction and the content of some ions (SO_4^{-2} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) exceeding the permissible concentrations compared to the standards for wastewater discharged to waters or soil, which in consequence may lead to a negative impact on the water environment in the vicinity of the disposal sites.

A comprehensive environmental impact analysis has been made based on the effective legal regulations (including Geological and Mining Law, Waste Act and its executive regulations). Doubts have been raised if determining the potential risk to the environment based on the leachability test is sufficient as it does not reflect the volume of the leached substances under natural conditions. Tests conducted in dynamic conditions showed that the total load of the leached substances was significantly higher compared to the leachability test data. The dynamic method (alternative I and II) simulates the course of the leaching processes taking place in natural conditions and allows foreseeing the concentration distribution the leached contaminants in a given time.

The conducted research proved the real-time dynamic leaching method more reliable in conducting a preliminary environmental impact assessment.

Also as a result of the studies the thesis has been confirmed that fly ashes are vulnerable to the release of soluble compounds contained in them and thus show some negative tendencies in their impact on the environment. Disposal of fly ashes in landfills or their underground storage in mines may cause degradation of surface and groundwaters due to the penetration of the leachable compounds from waste in the areas of its disposal.

