

Małgorzata Jaroń-Kocot, Jerzy Sablik

**ODPADOWE WAPNO POKARBIDOWE JAKO SKŁADNIK
HYDROMIESZANIN LOKOWANYCH W PUSTKACH
POEKSPLOATACYJNYCH NA DOLE KOPALŃ**

Streszczenie

W artykule scharakteryzowano wapno pokarbidowe z uwagi na możliwości jego zastosowania jako składnika hydromieszanin podsadzkowych. Badaniom poddano zarówno wapno pokarbidowe otrzymane podczas produkcji acetyleny z karbidu krajowego, jak i karbidu zagranicznego. Stwierdzono znaczące różnice w ich właściwościach. Dotyczyło to składu ziarnowego oraz zawartości wody. Scharakteryzowano także krótko stosowane do otrzymywania hydromieszanin odpady poflotacyjne i popioły lotne zawierające produkt odsiarczania i bez tych produktów, a także stosowane do otrzymywania hydromieszanin wody dołowe. Stwierdzono, że opuszczające proces produkcji acetyleny wapno pokarbidowe jest nasycone gazami toksycznymi, a przede wszystkim fosforowodorem, amoniakiem i acetylenem. Omówiono sposoby usuwania z wapna pokarbidowego tych gazów, które mogą skażać środowisko pracy. Wykazano, że obecność wapna pokarbidowego w hydromieszaninach może powodować takie skutki, jak zmniejszenie zawartości chromu sześciowartościowego skażającego wody kopalniane oraz wpływać korzystnie na właściwości technologiczne tych mieszanin, szczególnie na możliwość zestalania się części stałych i kinetykę tego procesu. Większość efektów zaobserwowanych jako skutek obecności w hydromieszaninach wapna pokarbidowego i ich rozmiar uzależnione są zarówno od rodzaju wapna pokarbidowego, jak i jakości pozostałych składników hydromieszanin.

**Waste post-carbide lime as component of hydromixture located in emptiness
below exploited mines**

Abstract

In the article characterised post-carbide lime in view of its capability of employment as component of floor hydromixture. The subject of research was post-carbide lime received from acetylene from national carbide equal, as well as foreign carbide. Differences in its specificity are significant. It concerned its composition and water contents. Characterised also shortly applicable to receive hydromixture wastes and mobile ashes included countersulphur products and without these products, as well as applied to receive hydromixtures of mine waters. It said, that leaving process production acetylene post-carbide lime is glutted toxic gasses, but first of all, phosphorus-hydrogen, ammonia and acetylene. It discuss manners of deletions from post-carbide lime the gases, which can destroy environment work. It exert, that presence of post-carbide lime in hydromixtures can cause such results as decreases of contents of six-valuable chrome, and effect on specificity technological these mixtures advantageously, on capability particularly part constant. Majority effect observed as result of presence in hydromixtures of post-carbide lime and its size are subordinated from kind of post-carbide lime as well as qualities components of hydromixtures remaining.

WPROWADZENIE

Zagospodarowanie odpadów powstających w wyniku działalności człowieka to jedno z podstawowych zadań współczesnej inżynierii środowiska. Odpady można składować na wysypiskach, ale znacznie korzystniejsze jest ich wykorzystywanie i zagospodarowywanie w różnych gałęziach przemysłu, w gospodarce komunalnej i w rolnictwie.

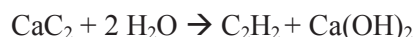
Przedmiotem niniejszego opracowania są wyniki badań nad wykorzystaniem odpadowego wapna pokarbidowego jako składnika lokowanych w zrobach kopalni hydromieszanin podsadzkowych samozestających, w skład których wchodzi przede wszystkim popioły lotne i odpady poflotacyjne.

Wapno pokarbidowe powstaje jako produkt uboczny w procesie produkcji acetyleny. Szacuje się, że w kraju masa wytwarzanego rocznie wapna pokarbidowego wynosi 20 tysięcy ton. Znalazło ono już zastosowanie w rolnictwie, gospodarce komunalnej, a także w górnictwie węgla kamiennego do skrapiania wagonów z węglem oraz przewarstwiania zwałów odpadów powęglowych.

Opracowano charakterystykę fizyczną i chemiczną wapna pokarbidowego z uwagi na możliwość zastosowania go jako składnika hydromieszanin lokowanych w zrobach na dole kopalń węgla. Określono wynikające z tego korzyści dla środowiska technologicznego oraz możliwość zapobiegania niepożądanym skutkom jego stosowania, a szczególnie skażeniom wód kopalnianych i emisji gazów toksycznych do atmosfery w środowisku pracy.

1. CHARAKTERYSTYKA ODPADOWEGO WAPNA POKARBIDOWEGO

Wapno pokarbidowe powstaje w procesie produkcji acetyleny w wyniku działania wodą na węgiel wapnia (karbid) zgodnie z reakcją



W Polsce do produkcji acetyleny stosuje się karbid produkowany zarówno w kraju, jak i za granicą (Jaroń-Kocot M., Sablik J. (w druku)). Właściwości surowego acetyleny, a także odpadowego wapna pokarbidowego zależą od jakości zastosowanego koksu i wapna do produkcji karbidu.

Wapno pokarbidowe jest szarawo-białą masą powstającą w wyniku sedymentacji zawiesiny wodnej ziaren w procesie produkcji acetyleny. Wapno takie wydziela ostrą woń powodującą łzawienie i podrażniającą błony śluzowe.

Właściwości fizyczne badanych rodzajów wapna ważne z uwagi na możliwość ich zastosowania jako składników hydromieszanin podsadzkowych przedstawiono w tablicy 1. Wynika z niej, że wapno z karbidu zagranicznego zawierało 18,3% więcej wody niż wapno z karbidu krajowego, a w stanie powietrzno-suchym było bardziej higroskopijne, co wynikało z zawartości wilgoci higroskopijnej. Maksymalna zawartość części stałych w badanej próbce wapna z karbidu zagranicznego wynosiła 369 g/dm³, a w próbce wapna z karbidu krajowego 621 g/dm³. Różnice te były uwarunkowane między innymi składem ziarnowym obu rodzajów wapna. Wapno

z karbidu zagranicznego zawierało prawie półtora razy więcej ziaren bardzo drobnych – mniejszych od 0,025 mm, zaś wapno z karbidu krajowego zawierało czterokrotnie więcej ziaren większych (0,3–0,1 mm). Powodowało to, że wapno z karbidu zagranicznego miało znacznie większą powierzchnię właściwą. Oba rodzaje wapna miały niemal identyczną gęstość rzeczywistą, ale wapno z karbidu krajowego miało trzykrotnie większą gęstość objętościową.

Tablica 1. Własności wapna pokarbidowego wytworzonego z karbidu polskiego i zagranicznego

Oznaczone parametry	Wapno z karbidu	
	polskiego	zagranicznego
wilgość analityczna, %	2,98	10,99
wilgość całkowita, %	54,4	72,7
zagęszczenie, g/dm ³	621	369
Uziarnienie, mm:		
+ 1	–	–
1 – 0,5	0,2	0,1
0,5 – 0,3	0,3	0,1
0,3 – 0,1	29,4	7,2
0,1 – 0,08	7,3	2,5
0,08 – 0,063	5,3	6,1
0,063 – 0,032	17,3	22,0
0,032 – 0,025	2,0	2,2
– 0,025	38,2	59,8
Σ	100,0	100,0
Powierzchnia właściwa, m ² /kg	1583	12493
Gęstość rzeczywista, g/cm ³	2,06	2,15
Gęstość objętościowa, g/cm ³	0,737	0,263

Badane rodzaje wapna różnią się zatem dość istotnie pod względem właściwości fizycznych, jednak z uwagi na możliwości różnego ich zagospodarowywania korzystne mogą być zarówno właściwości jednego, jak i drugiego wapna pokarbidowego.

Skład chemiczny obu rodzajów wapna określono metodą spektrometrii rentgenowskiej PB-05 (tabl. 2). Stwierdzono, że podstawowym składnikiem wapna pokarbidowego jest tlenek wapnia, którego zawartość w substancji wysuszonej w 105° C przekracza zawsze 65% wag. w wapnie z karbidu krajowego i 55% wag. w wapnie z karbidu zagranicznego. W mniejszych, ale porównywalnych ilościach występowała krzemionka i tlenek glinu, a także związki siarki. W wapnie z karbidu zagranicznego stwierdzono obecność siarki siarczkowej i siarczanowej. Zawartość siarki siarczkowej była duża i wynosiła 7381,1 mg/kg w przeliczeniu na suchą masę wapna, a zawartość siarki siarczanowej wynosiła 5532,8 mg/kg suchej masy wapna. Obydwa rodzaje wapna charakteryzowały się dużymi stratami prażenia (26,84% – wapno z karbidu krajowego, 37,75% – wapno z karbidu zagranicznego) i zawierały znikomą ilość pierwiastków śladowych (tabl. 3).

Tablica 2. Zawartość substancji nieorganicznej w wapnie pokarbidowym

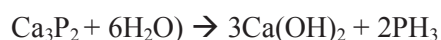
Wyszczególnienie	Zawartość substancji nieorganicznej, % w wapnie z karbidu	
	polskiego	zagranicznego
SiO ₂	2,05	2,84
Al ₂ O ₃	1,87	1,18
Fe ₂ O ₃	0,71	0,12
CaO	65,69	55,10
MgO	0,29	0,02
Na ₂ O	0,06	0,03
K ₂ O	0,07	0,04
SO ₃	1,95	2,56
TiO ₂	0,11	0,02
P ₂ O ₅	0,02	0,49
S _{SO4}	brak	0,27
Siarka siarczkowa w zawiesinie wapna	brak	7381,1 mg/kg sm.
Straty prażenia	26,84	37,75

Tablica 3. Zawartość pierwiastków śladowych w wapnie pokarbidowym

Wyszczególnienie	Zawartość pierwiastków śladowych po przeliczeniu na stan wyjściowy, ppm w wapnie z karbidu	
	polskiego	zagranicznego
As	<6	nie wykryto
Ba	111	nie wykryto
Cu	17	29
Mn	nie wykryto	87
Pb	nie wykryto	4
Rb	58	4
Sr	263	138
Zn	5	75

Uzupełnieniem charakterystyki chemicznej wapna pokarbidowego były wyniki testów jego wymywalności. W tablicy 4 przedstawiono analizę chemiczną wyciągów wodnych (z zastosowaniem wody destylowanej (Rozporządzenie Rady Ministrów) obu rodzajów wapna. Eluaty charakteryzowały się zasadowym odczynem (pH równe odpowiednio 13,1 i 12,5), zawartością grup wodorotlenowych (odpowiednio 586,5 i 404,6 mg/dm³) oraz zwiększoną w przypadku wapna z karbidu krajowego, zawartością jonów amonowych – 20,67 mg/dm³.

W procesie produkcji acetyleny następuje saturacja wapna pokarbidowego gazami toksycznymi. Są to takie same gazy, jakie zawiera surowy acetylen, a ich ilość i rodzaj zależą od jakości koks i wapna, z których wyprodukowano karbid oraz technologii jego produkcji. Zawarty w karbidzie np. fosforek wapnia reaguje z wodą, tworząc fosforowodór zgodnie z reakcją



Tablica 4. Wyniki testów wymywalności wapna pokarbidowego

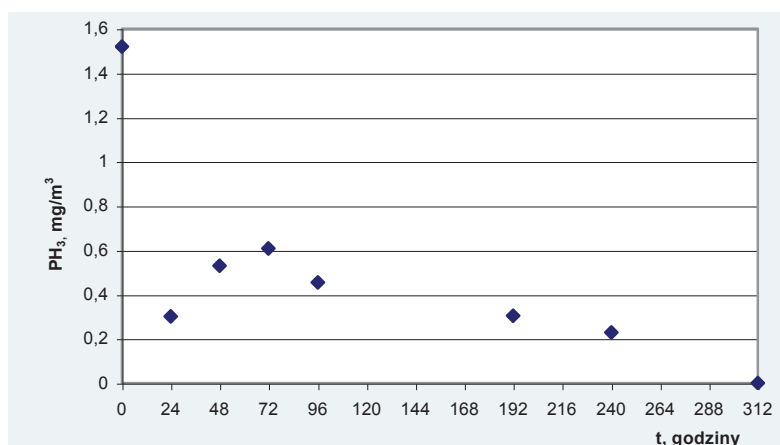
Wyszczególnienie	Wapno z karbidu polskiego mg/dm ³	Wapno z karbidu zagranicznego mg/dm ³
Substancje rozpuszczone	1456,0	4940,0
Azot amonowy	20,67	1,07
Chlorki	5,32	7,09
Siarczany	14,0	25,5
Wodorotlenki	586,5	404,6
Wodorowęglany	0,0	0,0
Azotany	< 0,2	< 0,2
Wapń	719,4	483,0
Magnez	0,18	0,24
Sód	< 5	14,71
Potas	< 1	0,78
Żelazo	0,062	< 0,02
Mangan	< 0,01	< 0,02
Cynk	0,15	0,11
Chrom	< 0,01	< 0,02
Nikiel	< 0,01	< 0,02
Kadm	< 0,02	< 0,002
Ołów	< 0,01	< 0,02
Miedź	< 0,01	< 0,003
Arsen	< 0,02	< 0,01
Fosfor ogólny	0,09	0,03
pH	13,1	12,5
Alkaliczność p/m mval/dm ³	36,0 / 37,5	24,4 / 25,0

W podobny sposób mogą powstawać arsenowodór, siarkowodór i amoniak. Wapno pokarbidowe zawierać może ponadto acetylen. Zanieczyszczenie surowego acetyleny mierzy się sumą zawartości fosforowodoru i siarkowodoru. Stwierdzono (Informacje uzyskane u producenta acetyleny), że w przypadku produkcji acetyleny z karbidu krajowego wynosi ona 600 ppm oraz około 250 ppm jeżeli surowcem jest karbid wyprodukowany za granicą. Można założyć, że podobne zanieczyszczenie wystąpi odpowiednio w obu rodzajach wapna pokarbidowego. Zawarte w wapnie pokarbidowym gazy toksyczne mogą w niektórych przypadkach utrudniać jego utylizację, skażają otoczenie, podrażniają wzrok i układ oddechowy.

Próbki do badań zawartości gazów toksycznych w wapnie pokarbidowym przechowywano w szczelnych pojemnikach o objętości 12 dm³, a przez niewielki otwór przepompowywano zalegające nad próbką, przeznaczone do analizy powietrze. Zawartość gazów toksycznych oznaczano zaraz po pobraniu próbki oraz po upływie 4, 24, 48, 96, 192 i 240 godzin aż do całkowitego zaniku emisji. Rodzaje i ilości gazów toksycznych zawartych w powietrzu nad próbką określano za pomocą rurek wskaźnikowych wyprodukowanych przez „Polskie Odczynniki” S.A. (do oznaczania siarkowodoru i amoniaku) oraz przez firmę „Drager” Rohrchen RFN (do oznaczania

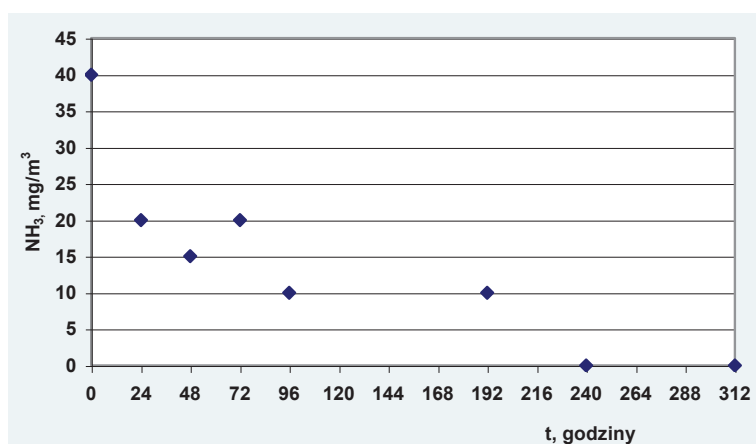
fosforowodoru i arsenowodoru). Zawartość acetylenu oznaczono metodą chromatografii gazowej, za pomocą chromatografu GC 8000 firmy „Fisons”

W celu określenia jakie rodzaje gazów toksycznych uwalniają się z wapna pokarbidowego oraz kinetyki ich wydzielania się badano próbkę wapna uzyskaną z karbidu zagranicznego. Stwierdzono znaczącą emisję fosforowodoru i amoniaku. Kinetykę uwalniania się tych gazów w czasie leżakowania zilustrowano na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Zawartość fosforowodoru nad wapnem pokarbidowym w zależności od czasu jego leżakowania t

Fig. 1. Content of phosphorus-hydrogen and post-carbide lime depending on time of stay t



Rys. 2. Zawartość amoniaku nad wapnem pokarbidowym w zależności od czasu jego leżakowania t

Fig. 2. Content of ammonia and post-carbide lime depending on time of stay t

Zaraz po produkcji zawartość obu gazów w powietrzu nad wapnem pokarbidowym wynosiła odpowiednio 1,52 i 40 mg/dm³, a po czterech dobach leżakowania odpowiednio 0,455 i 10 mg/dm³. Całkowity czas niezbędny do odgazowania się badanego wapna przez leżakowanie wynosił 13 dob, ale największa ilość gazów uwolniła się w ciągu czterech pierwszych dob. Arsenowodór i siarkowodór stwierdzono tylko

w ilościach śladowych. Zawartość acetyleny w powietrzu nad wapnem pokarbidowym wynosiła 232 mg/dm³, ale po czterech godzinach leżakowania już tylko 33 mg/dm³, a po czterech dobach 5 mg/dm³.

Ze względów technicznych wapno pokarbidowe do kopalni jest dostarczane po czterech dobach leżakowania. Stwierdzono, że zarówno w przypadku wapna z karbidu krajowego, jak i zagranicznego stężenie fosforowodoru w powietrzu nad takim wapnem wynosi około 0,455 mg/dm³, a stężenie amoniaku mieści się w przedziale 10–15 mg/dm³.

2. WAPNO POKARBIDOWE JAKO SKŁADNIK HYDROMIESZANIN PODSADZKOWYCH SAMOZESTALAJĄCYCH

Składnikami badanych hydromieszanin oprócz obu rodzajów wapna pokarbidowego były odpady poflotacyjne, dwa rodzaje popiołów lotnych z zawartością produktów odsiarczania spalin 2 i bez tych produktów 1 oraz zmineralizowana woda dołowa. W tablicy 5 przedstawiono składy chemiczne tych substancji. Z przedstawionych w niej danych wynika, że w odpadach poflotacyjnych występują głównie tlenki krzemu (20,09%) i glinu (10,78%), które nie powodują zanieczyszczenia środowiska kopalni. Stosunkowo duże straty prażenia (59,63%) świadczą o obecności organicznej substancji palnej w tych odpadach. Jako składnik zawiesiny wodnej nie powinny generować żadnego zagrożenia.

Tablica 5. Zawartość substancji nieorganicznej w analizowanych odpadach

Rodzaj oznaczenia	Odpady poflotacyjne	Popioły „1”	Popioły „2”
Straty prażenia, %	59,63	1,09	5,62
SiO ₂ , %	20,09	48,83	34,72
Al ₂ O ₃ , %	10,78	28,14	19,95
CaO, %	1,66	3,76	20,40
CaO wolne, %	brak	brak	4,79
Na ₂ O+K ₂ O, %	1,67	3,50	2,89
P ₂ O ₅ , %	0,31	0,40	0,48
SO ₃ ,	1,27	0,93	5,09
S _{pir} ,	1,39	–	–
S _{SO₄} , %	0,14	0,24	1,57
Ilość jonów siarczanowych wmywających się z 1 kg odpadu, mg/kg	1400	2400	15700
S _{siarczkowa} , mg/kg	–	474,4	<10

Podobnie jak odpady poflotacyjne popioły lotne zawierają znaczące ilości krzemionki i glinokrzemianów. W popiołach zawierających produkty odsiarczania spalin znajdują się duże zawartości związków wapniowych występujących w połączeniu z siarką, przede wszystkim pod postacią siarczanu (VI) i siarczanu (IV) wapnia, a także nieprzereagowanych wodorotlenku, węgla i tlenku wapnia.

Zmineralizowana woda dołowa zawierała około 50 mg/dm³ substancji rozpuszczalnych, przy czym był to głównie chlorek sodu.

Wapno pokarbidowe przeznaczone do sporządzania hydromieszanin podsadzko-
wych analizowano z uwagi na jego wpływ na środowisko wodne kopalni (Jaroń-Kocot
M., Sablik J. 2003a), na zawartość w wodach dołowych związków chromu sześcio-
wartościowego (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003b), na emisję gazów toksycznych
skażających środowisko pracy w kopalni (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003c) oraz na
właściwości technologiczne hydromieszanin (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003d).

3. WPLYW WAPNA POKARBIDOWEGO NA ŚRODOWISKO WODNE KOPALNI

Wpływ wapna pokarbidowego na środowisko wodne kopalni oceniono na pod-
stawie wyników testów wymywalności badanych odpadów (tabl. 6) oraz wyników
testów wymywalności hydromieszanin (tabl. 7).

Tablica 6. Wyniki testów wymywalności odpadów wykonane według PN-G-11011:1998

Rodzaj oznaczenia	Jednostki	Popioły 1	Popioły 2	Wapno A	Wapno B	Woda dołowa
Substancje rozpuszczone	mg/dm ³	83027	89705	72364	78478	86450
pH		8,68	10,2	9,76	10,2	7,81
Alkaliczność p	mval/dm ³	0,58	1,15	1,53	2,94	0,00
Azot amonowy	mg/dm ³	12,50	13,397	31,12	60,68	20,01
Chlorki	mg/dm ³	46370	49664	42514	44003	49990
Siarczany	mg/dm ³	1903	1994	1430	1444	1470
Węglany	mg/dm ³	17,4	32,42	48,57	176,18	nie wykryto
Wodorowęglany	mg/dm ³	89,67	21,16	9,04	27,80	158,60
Mangan	mg/dm ³	< 0,01	0,551	< 0,02	0,043	1,28
Cynk	mg/dm ³	0,25	0,351	< 0,02	0,255	0,30
Chrom całkow.	mg/dm ³	0,113	0,064	< 0,02	< 0,05	0,022
Chrom (vi)	mg/dm ³	0,113	0,064	< 0,02	< 0,05	0,022
Arsen	mg/dm ³	nie wykryto	nie wykryto	< 0,02	< 0,05	< 0,002
Rtęć	mg/dm ³	nie wykryto	nie wykryto	< 0,01	< 0,005	< 0,002
Cyjanki wolne	mg/dm ³	nie wykryto	nie wykryto	< 0,03	nie wykryto	nie wykryto
Fosfor ogólny	mgP/dm ³	< 0,05	< 0,05	nie wykryto	< 0,1	0,15

Analizując dane umieszczone w tablicy 6 stwierdzono, że ilości substancji wy-
mywających się do wody dołowej z popiołów lotnych i wapna, bez względu na jego
pochodzenie, tylko nieznacznie różnią się między sobą. Zbliżone są również do
zawartości tych samych substancji w wodzie dołowej. Wynika z tego, że wody
transportujące odpady w podziemia kopalni nie będą w sposób istotny zmieniały
środowisko wodne na dole. Woda dołowa stosowana w technologiach lokowania
odpadów jest silnie zmineralizowana i jest nośnikiem wielu soli, przede wszystkim
chlorków i siarczanów. Bardzo często w związku z tym stwierdzić można przekrocze-
nia dopuszczalnych zawartości jonów siarczanowych w roztworach wodnych, nawet
tych popiołów, które nie zawierają dużych ilości siarki siarczanowej (np. popioły 1).
Dopływająca ciągle do wodnych chodników świeża woda dołowa rozcieńcza

gromadzone tam wody odciekowe, powodując wypłukiwanie jonów siarczanowych nawet ze związków o małym iloczynie rozpuszczalności. Podobnie jest w przypadku wypłukiwania z popiołów lotnych jonów chromu, głównie chromu sześciowartościowego (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003b). Przeprowadzone badania (Levens R.L., Boldt C.M. 1994) wykazały, że woda dołowa wypłukuje z popiołów lotnych często więcej jonów chromu sześciowartościowego niż woda destylowana.

Tablica 7. Wyniki testów wymywalności hydromieszanin podsadzkowych

Skład objętościowy hydromieszaniny	Własności					
	pH	Azot amonowy mg/dm ³	Siarczany mg/dm ³	Chrom całkowity mg/dm ³	Chrom (VI) mg/dm ³	Fosfor ogólny mg/dm ³
Popiół 1 i woda dołowa 1 : 1,5	8,95	16,04	2680	0,72	0,72	< 0,08
Popiół 1 i woda dołowa, wapno pokarbidowe 1 : 1,5 : 0,12	9,80	20,75	2550	0,14	0,14	< 0,04
Popiół 1 i woda dołowa, wapno pokarbidowe, odpady poflotacyjne 1 : 1,5 : 0,12 : 1	9,90	14,27	2080	0,045	< 0,05	< 0,05
Popiół 2 i woda dołowa 1 : 1,5	10,2	16,61	2260	0,13	0,13	< 0,05
Popioły 2 i woda dołowa, wapno pokarbidowe 1 : 1,5 : 0,12	10,0	22,7	2440	0,17	0,17	0,04
Popiół 2 i woda dołowa, wapno pokarbidowe, odpady poflotacyjne 1 : 1,5 : 0,12 : 1	9,85	7,80	2380	< 0,02	< 0,02	< 0,05

Wyniki testów wymywalności (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003a), odniesione do konkretnych warunków technologicznych, umożliwiają określenie potencjalnie największych zawartości substancji skażających, jakie mogą być wymywane przez wody transportujące odpady w podziemia kopalni i z powrotem zawracane do procesu lokowania. W tablicy 6 zamieszczono także charakterystykę chemiczną takiej wody dołowej. Lokowanie na dole kopalń hydromieszanin podsadzkowych zawierających wapno pokarbidowe nie zmienia zatem znacząco jakości kopalnianych wód dołowych.

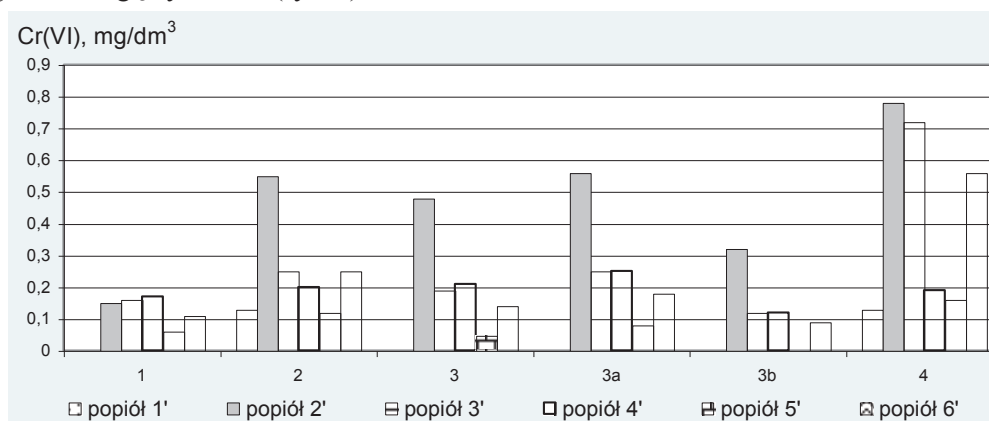
W celu oszacowania największych możliwych stężeń substancji wypłukujących się, skażających środowisko wodne kopalń, wykonano testy wymywalności metodą dynamiczną, a otrzymanych eluatów nie rozcieńczano wodą dołową. Badano hydromieszaniny podsadzkowe sporządzone ze scharakteryzowanych w artykule odpadów. Składy badanych hydromieszanin oraz otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicy 7. Wyniki wskazują, że nierozcieńczone wodą dołową wyciągi wodne mają zwiększone zawartości jonów amonowych, siarczanowych i chromu sześciowartościowego.

4. WPLYW WAPNA POKARBIDOWEGO NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW CHROMU SZEŚCIOWARTOŚCIOWEGO W WODACH DOŁOWYCH

Zawarty w węglu chrom podczas spalania w całości przechodzi do popiołów lotnych, często w postaci związków chromu sześciowartościowego. Chrom ten jest wypłukiwany szczególnie łatwo przez wody dołowe podczas hydraulicznego transportu niektórych popiołów lotnych w podziemia kopalni lub podczas ich leżakowania w zrobach. Chrom sześciowartościowy ma właściwości mutagenne, kancerogenne, embriotoksyczne i tetratogenne (Levens R.L., Boldt C.M. 1994). Uzasadnione są więc działania zmierzające do minimalizacji jego zawartości w wodach, które mogą przedostawać się do cieków powierzchniowych lub wód gruntowych.

Najczęściej stosowaną metodą usuwania z wód związków chromu sześciowartościowego jest jego redukcja do chromu trójwartościowego i wytrącanie pod postacią słabo rozpuszczalnego wodorotlenku.

W zależności od zastosowanej metody wmywania (Pajdowski L. 1982) oraz rodzaju popiołu lotnego (Jaroń-Kocot M. 2003) ilości wmywanych przez wody jonów mogą być różne (rys. 3).



Rys. 3. Zawartości jonów Cr(VI) w wyciągach wodnych w zależności od sposobu wmywania i rodzaju popiołu: 1, 2, 3, 3a, 3b, 4 – metody wmywania, 1', 2', 3', 4', 5', 6' – rodzaj popiołu

Fig. 3. Content of ion Cr(VI) in water extraction depending on kind of wash off and ashes: 1, 2, 3, 3a, 3b, 4 – wash off methods, 1', 2', 3', 4', 5', 6' – kind of ash

Najmniejsza ilość jonów chromu, w przypadkach wszystkich badanych popiołów lotnych, została wmyta po zastosowaniu tradycyjnego testu z użyciem wody destylowanej (rys. 3 metoda 1) (Rozporządzenie Ministra Środowiska). Znacznie większe stężenia jonów chromu sześciowartościowego stwierdzono w eluatach przy zastosowaniu do wmywania zmineralizowanej wody dołowej (rys. 3 metody 2, 3, 3a, 3b) (PN-G-11011:1998. Górnictwo), a największe stwierdzono w odciekach wpływających z tam podsadzkowych (rys. 3 metoda 4). Do wód dołowych mogą być wypłukiwane jony chromu sześciowartościowego w ilościach znacznie przekraczających ilość dopuszczalną, która wynosi 0,1 mg/dm³ (Rozporządzenie

Ministra Środowiska). W procesie eliminowania z wód jonów chromu sześciowartościowego istotnym parametrem jest pH roztworów wodnych. Zarówno składniki popiołów lotnych, jak i udział w hydromieszaniu odpadowego wapna pokarbidowego wpływają na wartość pH roztworu. Stwierdzono, że przy pH eluatów wynoszącym 9,8–10,2 uzyskuje się wody o minimalnej zawartości jonów Cr (VI). Wapno pokarbidowe wchodzące w skład mieszaniny podsadzkowej powoduje odpowiednią alkaliczność zawiesiny warunkującą redukcję jonów Cr (VI) do jonów Cr (III) i tworzenie się trudno rozpuszczalnego wodorotlenku Cr(OH)₃ strącającego się pod postacią galaretowego szarozielonego osadu o iloczynie rozpuszczalności $5,4 \cdot 10^{-31}$.

Z danych zawartych w tabelicy 8 wynika, że w przypadku popiołów 1 i 3 niezbędna ilość wapna potrzebnego do uzyskania w wodzie zawartości jonów Cr (VI) poniżej progu oznaczalności wynosiła 6%. Podobnie zmniejszała się zawartość jonów chromu trójwartościowego, wynikająca z różnicy zawartości Cr całkowitego i Cr(VI). W przypadku popiołu 2 zawartość jonów Cr(VI) można było ograniczyć do minimalnej wartości przy 9% udziale wapna pokarbidowego w mieszaninie. Zmniejszeniu w wyciągach wodnych zawartości jonów Cr(VI) towarzyszyło obniżanie zawartości rozpuszczonych w wodzie jonów Cr(III), jednak dopiero przy 12% udziale wapna pokarbidowego jego zawartość obniżyła się do wartości mniejszej od dopuszczalnej (0,1 mg/dm³). Stosowany obecnie w kopalni 12% udział wapna pokarbidowego w mieszaninie podsadzkowej jest udziałem gwarantującym usunięcie z wód zarówno jonów chromu trój- jak i sześciowartościowego.

Tabela 8. Zawartości jonów chromu całkowitego i sześciowartościowego w wyciągach wodnych z wybranych popiołów lotnych

Skład objętościowy mieszanin (popiół : wapno pokarbidowe : woda dołowa)	Zawartości chromu całkowitego i sześciowartościowego w mg/dm ³		
	POPIÓŁ 1 Cr całk. Cr(VI)	POPIÓŁ 2 Cr całk. Cr(VI)	POPIÓŁ 3 Cr całk. Cr(VI)
1 : 0,06 : 2	0,25 <0,5	1,50 1,40	0,25 <1
1 : 0,09 : 2	0,27 <0,5	0,64 <1	0,19 <0,5
1 : 0,12 : 2	0,19 <0,5	0,085 <1	0,25 <0,5
1 : 0,5 : 2	<0,02 <1	<0,02 <0,5	<0,05 <1
1 : 1 : 2	<0,05 <1	<0,05 <1	<0,05 <1

5. EMISJA GAZÓW TOKSYCZNYCH

Wapno pokarbidowe stosowane do sporządzania hydromieszanin podsadzkowych mimo, że było odgazowane metodą statyczną (leżakowanie), zawiera pewną ilość gazów toksycznych, przede wszystkim fosforowodoru i amoniaku oraz acetylenu (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003c). W tabelicy 9 zestawiono przykłady stężeń fosforowodoru i amoniaku w powietrzu nad mieszaninami sporządzonymi z odpadów poflotacyjnych lub popiołów lotnych, wody dołowej oraz wapna pokarbidowego zmieszanych w proporcji stosowanej w przemyśle, to jest 1 : 1 : 0,12.

Tablica 9 Zawartości gazów toksycznych w powietrzu nad hydromieszaninami zawierającymi wapno pokarbidowe

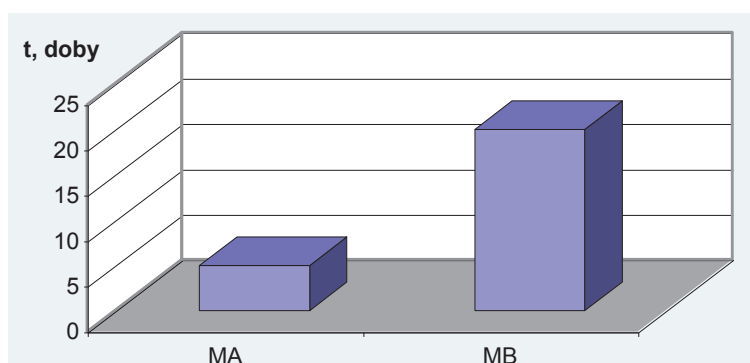
Skład mieszaniny	Rodzaj gazu	Pomiar wykonany		
		zaraz po zmieszaniu składników	po 4 godzinach	po 24 godzinach
		stężenie w powietrzu, mg/m ³		
Odpady poflotacyjne, woda dołowa, wapno pokarbidowe (z karbidu krajowego) jak 1 : 1 : 0,12	fosforowódór Amoniak	0,190 śląd	0,015 brak	Brak brak
Popioły lotne (bez odsiarczania spalin), woda dołowa, wapno pokarbidowe (z karbidu krajowego) jak 1 : 1 : 0,12	fosforowódór amoniak	0,455 brak	0,455 brak	0,114 brak
Popioły lotne (bez odsiarczania spalin), woda dołowa, wapno pokarbidowe (z karbidu zagranicznego) jak 1 : 1 : 0,12	amoniak	śląd	7	2

W przypadku zawiesin zawierających wapno uzyskane z karbidu krajowego i odpady flotacyjne emisja fosforowodoru zakończyła się po 24 godzinach, a amoniak pojawił się tylko w ilościach śladowych. Jeżeli odpady poflotacyjne zastąpiono popiołem lotnym z zakładu, w którym nie odsiarcza się spalin, emisja fosforowodoru była większa i zachodziła dłużej, a obecności amoniaku nie stwierdzono. Jeżeli składnikiem mieszaniny było wapno z karbidu pochodzenia zagranicznego stwierdzono przede wszystkim emisję amoniaku. W przypadku wszystkich innych badanych hydromieszanin emisje toksycznych gazów były małe i trwały krótko. Większość tych gazów ulatniała się podczas sporządzania hydromieszanin, szczególnie kiedy stosowano metodę dynamiczną odgazowania polegającą na maksymalnym rozwinięciu powierzchni zawiesiny i wydłużeniu czasu jej dozowania, a pewne różnice w emisjach powodowane były składem mieszanin i zależały od rodzaju wapna pokarbidowego i popiołów lotnych. W powietrzu kopalnianym nie stwierdzono w związku z tym obecności tych gazów lub tylko śladowe ich ilości. W próbkach powietrza, pobranych z otworów w tamie podsadzkowej, stwierdzono obecność acetyleny, a jego stężenie wynosiło 5,55 ppm to jest 6,44 mg/dm³.

Narażenie zawodowe w związku z emisją gazów toksycznych wystąpić może przede wszystkim w czasie wprowadzania wapna pokarbidowego do zbiornika podsadzkowego, gdyż emisja gazów toksycznych w tym czasie jest największa. Analiza zawartości gazów toksycznych w powietrzu wykazała, że stężenia te nie przekraczają dopuszczalnych wartości, zgodnie z wymaganiami ustawy chroniącej środowisko pracy (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003a).

6. WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE HYDROMIESZANIN PODSADZKOWYCH ZAWIERAJĄCYCH WAPNO POKARBIDOWE

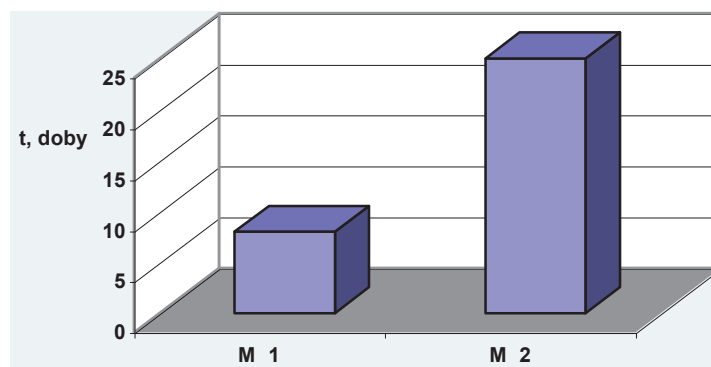
Ważną własnością wapna pokarbidowego w hydromieszaninach podsadzkowych jest ich wpływ na zdolności wiążące tych mieszanin po ich ułożeniu w wyrobiskach na dole kopalń. Określono zdolności wiążące dwu badanych rodzajów wapna pokarbidowego oraz ich wpływ na wiązanie się hydromieszanin z udziałem odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych. Na rysunku 4 przedstawiono właściwości wiążące obu badanych rodzajów wapna. Zdolności te różnią się zasadniczo, gdyż czas wiązania się hydromieszanin z udziałem wapna z karbidu krajowego wynosi 5 dób, a z karbidu zagranicznego 20 dób. W przypadku hydromieszanin złożonych z odpadów poflotacyjnych, które nie wykazywały zdolności do samodzielnego wiązania się, czas wiązania wynosił 6 dób (z wapnem z karbidu krajowego) oraz około 14 dób (z wapnem z karbidu zagranicznego) (Jaroń-Kocot M., Sablik J. 2003d). W przypadku wiązania się składników mieszanin istotna jest kinetyka tego procesu. Jeżeli wiązanie się zachodzi zbyt szybko może nastąpić przedwczesna utrata płynności hydromieszaniny, a następnie utrata drożności ciągu transportującego.



Rys. 4. Czas wiązania hydromieszanin t utworzonych na bazie popiołów lotnych i wapna krajowego MA i zagranicznego MB

Fig. 4. Time of bond of hydromixture t on base of mobile ashes and national lime MA and foreign MB

Wapno pokarbidowe wiąże trwale także hydromieszaniny podsadzkowe utworzone na bazie popiołów lotnych. W takim przypadku czas wiązania zależy zarówno od rodzaju wapna pokarbidowego, jak i od rodzaju popiołów lotnych. Wapno uzyskiwane z karbidu krajowego powoduje krótszy czas wiązania popiołów lotnych w hydromieszaninach (6 dób) w porównaniu z wapnem z karbidu zagranicznego (14 dób). Jeżeli w skład hydromieszaniny wchodzi popioły lotne, niezawierające produktów odsiarczania, czas wiązania się hydromieszanin jest kilkakrotnie mniejszy w porównaniu z czasem wiązania się hydromieszanin zawierających popioły lotne z produktami odsiarczania spalin (rys. 5). Najkrótsze czasy wiązania się hydromieszanin podsadzkowych (3 doby) stwierdzono w przypadku, kiedy popioły lotne pochodziły z kotłów fluidalnych.



Rys. 5. Czas wiązania hydromieszanin t utworzonych na bazie popiołów lotnych bez produktów odsiarczania (M 1) oraz popiołów lotnych z produktami odsiarczania (M 2)

Fig. 5. Time of bond of hydromixture t on base of mobile ash without sulphur products (M1) and mobile ashes with sulphur products (M2)

7. PODSUMOWANIE

Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem dwu rodzajów wapna pokarbidowego jako składników hydromieszanin podszkawkowych samo zestalających. Określono różnice między właściwościami wapna uzyskanego z karbidu wyprodukowanego w kraju i z karbidu wyprodukowanego za granicą. Scharakteryzowano również właściwości pozostałych składników, z których tworzy się hydromieszaniny, to jest odpadów poflotacyjnych i popiołów lotnych oraz wody dołowej. Umożliwiło to analizę wpływu właściwości wszystkich składników hydromieszanin na skutki wynikające z wprowadzenia do nich wapna pokarbidowego. Stwierdzono, że wapno pokarbidowe, zastosowane w sposób niewłaściwy, może spowodować skażenie środowiska pracy, szczególnie z powodu emisji gazów toksycznych, takich jak fosforowodór, amoniak i acetylen. Stosując metodę statyczną (leżakowanie przez określony czas) lub dynamiczną (możliwie duże rozwinięcie powierzchni w czasie dozowania i wydłużenie czasu dozowania) wapno pokarbidowe można uwolnić od zdyspergowanych w nim gazów toksycznych. Obecność wapna pokarbidowego w hydromieszaninach może powodować skutki pożądane jak znaczące zmniejszenie zawartości w wodach dołowych skażających je jonów chromu sześciowartościowego oraz powodować trwałe zestalanie się części stałych hydromieszanin i skracanie czasu, w którym ten proces zachodzi.

Literatura

1. Informacje uzyskane u producenta acetyleny.
2. Jaroń-Kocot M. (2003): *Charakterystyka i minimalizacja skażeń powietrza i wody w procesie podziemnego lokowania drobnoziarnistych odpadów powęglowych i energetycznych*. Katowice, GIG (Praca doktorska).

3. Jaroń-Kocot M., Sablik J. (2003): *Wpływ odpadowego wapna lokowanego w zrobach na stan środowiska wodnego*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 11 (111).
4. Jaroń-Kocot M., Sablik J. (2003): *Minimalizacja skażeń wód dołowych związkami chromu w procesie podziemnego lokowania popiołów lotnych*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 10 (110).
5. Jaroń-Kocot M., Sablik J. (2003): *Wpływ gazów toksycznych emitowanych z hydromieszanin podsadzkowych z udziałem wapna pokarbidowego na środowisko pracy w kopalni*. Przegląd Górniczy nr 12.
6. Jaroń-Kocot M., Sablik J. (2003): *Wpływ odpadowego wapna pokarbidowego na właściwości technologiczne hydromieszanin lokowanych w zrobach*. Przegląd Górniczy nr 3.
7. Jaroń-Kocot M., Sablik J. (w druku): *Charakterystyka odpadowego wapna pokarbidowego w aspekcie jego gospodarczego wykorzystania*. Przemysł Chemiczny.
8. Levens R.L., Boldt C.M. (1994): *Bulk infilling of underground mines*. Mining Environmental Management Vol. 2, No. 4.
9. Pajdowski L. (1982): *Chemia ogólna*. Warszawa, PWN.
10. PN-G-11011:1998. Górnictwo. Materiały do podsadzki zestalanej i doszczelniania zrobów.
11. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 29.12.2000 r. w sprawie opłat za składowanie odpadów, Dz.U. nr 120 poz. 1284.
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29.11.2002 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. nr 212, poz. 1799.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Jan Hankus