

WYMYWANIE METALI CIĘŻKICH Z ODPADÓW POBRANYCH Z HAŁDY WAŁBRZYSKIEJ - BADANIA WSTĘPNE

THE LEACHING OF HEAVY METALS FROM WASTE COLLECTED FROM THE WAŁBRZYCH HEAP - PRELIMINARY RESEARCH

Amelia Zielińska - „Poltegor-Institut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

(pl) DOI: 10.5604/01.3001.0054.3017

Celem pracy było określenie wartości wymywania wybranych metali ciężkich z odpadów pochodzących z hałd wałbrzyjskich. Próbki pobranych materiałów rozdrobiono na frakcje poniżej 4 oraz poniżej 1, które następnie poddano wymywaniu, a w powstałym eluacie oznaczono zawartość Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Wartości stężeń metali są poniżej granic oznaczalności. Na tej podstawie stwierdzono, że migracja metali ciężkich z odpadów pogórnich do środowiska wodnego jest nieznaczna i nie powinna stanowić istotnego problemu. Badania wymagają jednak kontynuacji dla zróżnicowanych warunków wymywania.

Słowa kluczowe: wymywanie, odpad górniczy, metale ciężkie

The aim of the work was to determine the leaching value of selected heavy metals from waste from Wałbrzych heaps. Samples of collected materials were crushed into fractions below 4 and below 1 mm, which were then subjected to leaching, and the content of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, was determined in the resulting eluates. Metal concentration values are below the limits of quantification. On this basis, it was found that the migration of heavy metals from post-mining waste to the aquatic environment is insignificant and should not be a relevant issue. However, research needs to be continued for different leaching conditions.

Keywords: leaching, mining waste, heavy metals

Wstęp

Wymywanie zanieczyszczeń z odpadów jest procesem, podczas którego materiał jest doprowadzany do kontaktu z cieczą wymywającą, w określonych warunkach i wówczas niektóre składniki odpadu są ekstrahowane. W przypadku odpadów różnego rodzaju, istotne jest sprawdzenie wymywania metali ciężkich, które mogą przedostać się w ten sposób, do wód gruntowych i stanowić istotne zagrożenie dla środowiska.

Metalami ciężkimi nazywane są substancje o gęstości większej niż 6 g/cm³, należą do nich: kadm, chrom, miedź, nikiel, ołów i cynk. Substancje te w większości stanowią tzw. ultraelementy czyli pierwiastki, które w ilościach śladowych niezbędne są dla normalnego funkcjonowania organizmów żywych.

Migrację metali ciężkich badano w odniesieniu do popiołów lotnych, które są gromadzone na składowiskach, a ich zanieczyszczenia w tym metale ciężkie, mogą ulegać wymywaniu do środowiska, stanowiąc zagrożenie dla gleb i wód. Zastosowano bioługowanie celem eliminacji metali ciężkich [1]. W publikacji [2] autorzy skupiali się także na odpadach powęglowych stosując jedynie wymywanie arsenu. Badania przeprowadzone w ramach opracowania miały na celu porównanie dwóch metod

o odmiennych założeniach stosowania. Badanie wymywalności arsenu z odpadu pochodzącego z procesu wzbogacania węgla kamiennego przeprowadzono zgodnie z polską normą PN-EN 12457 oraz amerykańską procedurą TCLP.

Do głównych czynników oddziałujących na proces wymywania metali ciężkich należą: rozdrobnienie i kształt odpadu, temperatura otoczenia, stosunek cieczy do fazy stałej L/S (*ang. liquid/solid*), potencjał redoks oraz czas kontaktu materiału z wodą. Jednym z kluczowych parametrów regulujących proces wymywania jest także pH i przewodność.

Celem przeprowadzonych badań była wstępna analiza wpływu rozdrobnienia materiału odpadu CMWGs oraz czasu kontaktu materiału z wodą na poziom uwalniania metali ciężkich tj., kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku.

Metodyka badawcza

Zasada metody

Z materiału o masie 2 kg przygotowano reprezentatywną próbkę laboratoryjną. W celu analizy wpływu rozdrobnienia materiału na stopień wymywania metali ciężkich, odpad przesiano przez sита o rozmiarze oczek 1 mm, oraz 4 mm. Z tak przygotowanej próbki, sporządzono wyciągi wodne w trzech

powtórzeniach dla każdej frakcji, przy stosunku cieczy do fazy stałej $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Ciecz wymywającą stanowiła woda dejonizowana o pH 7,4 i przewodności elektrycznej właściwej $4 \mu\text{S}/\text{cm}$. Następnie wyciągi wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez $24 \pm 0,5\text{h}$, po czym przefiltrowano zawiesinę. Procedurę przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 12457-2:2006 - „Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2. Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)” [3].

Material badawczy

Materiał odpadowy pobrano z hałdy wałbrzyskiej - punkt poboru nr 17 (fot. 1), zarówno z powierzchni jak i z głębszych partii hałdy.

Próbki pozostawiono w atmosferze powietrza, po czym przesiewano przez sита o określonej wielkości oczek. Przygotowano zalecaną frakcję $\varnothing < 4 \text{ mm}$ i, dla porównania, frakcję $\varnothing < 1 \text{ mm}$. W ten sposób uzyskano po 2 kg materiału odpadowego dla każdej frakcji (fot. 2). Następnie zmniejszono uziarnienie, zgodnie z procedurą PN-EN 932-2, poprzez kwartowanie próbki pobranej z kruszywa jednofrakcyjnego.

Oznaczanie stosunku zawartości suchej masy i stosunku wilgotności

W celu określenia zawartości suchej masy odważono określone masy próbek kruszywa do badania, a następnie suszono je w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$ do stałej masy zgodnie z ISO 11465, ostudzono i zważono. Dane liczbowe zamieszczono w tabeli 1.



Fot. 1. Punkt poboru nr 17
Fig. 1. Sampling point nr 17



Fot. 2. Dwie frakcje próbek z hałdy wałbrzyskiej a) $\varnothing < 1 \text{ mm}$, b) $\varnothing < 4 \text{ mm}$
Fig. 2. Two fractions of samples from The Wałbrzych heap a) $\varnothing < 1 \text{ mm}$, b) $\varnothing < 4 \text{ mm}$

Stosunek zawartości suchej masy obliczono według następującego równania:

$$DR = 100 \times M_D / M_w$$

gdzie:

DR - stosunek zawartości suchej masy (%)

M_D - masa wysuszonej próbki analitycznej (kg)

M_w - masa surowej próbki analitycznej (niesuszonej).

Następnie obliczono stosunek wilgotności (MC w %) według równania:

$$MC = 100 \times (M_w - M_D) / M_D$$

Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 1.

Przygotowanie próbki analitycznej

Przygotowano następnie z próbek do badań próbki analityczne o całkowitej masie M_w (mierzonej z dokładnością do 0,1 g), zawierające $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ suchej masy M_D .

Próbki uzyskano stosując równanie:

$$M_w = 100 \times M_D / DR$$

Otrzymano w ten sposób dwie próbki odpowiednio: $0,0914 \text{ kg}$ dla frakcji o średnicy mniejszej niż 1 mm ($\varnothing < 1 \text{ mm}$) oraz $0,0909 \text{ kg}$ dla frakcji $\varnothing < 4 \text{ mm}$.

Procedura

Zważone próbki analityczne umieszczono w butelkach z polipropylenu (PP) (fot. 3).

Dodano następnie ciecz wymywającą tj. wodę redestylowaną (L), której ustalany podczas ekstrakcji stosunek cieczy do fazy stałej wynosił (L/S) $10 \text{ dm}^3/\text{kg} \pm 2\%$. Ilość cieczy wymywającej obliczono z równania:

$$L = (10 - MC/100) \times M_D$$

W ten sposób dodano następujące ilości wody: do próbki frakcji $\varnothing < 1 \text{ mm}$: $898,6 \text{ dm}^3$, a dla frakcji $\varnothing < 4 \text{ mm}$: $899,3 \text{ dm}^3$.

Tab. 1. Stosunek zawartości suchej masy i wilgotności

Tab. 1. The ratio of dry matter and moisture content

| Frakcja | Mw [g] | MD [g] | DR [%] | MC [%] |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\varnothing < 1 \text{ mm}$ | 25,4 | 25,0 | 98,4 | 1,6 |
| $\varnothing < 4 \text{ mm}$ | 25,4 | 25,2 | 99,2 | 0,8 |



Fot. 3. Pojemniki PP z próbkami analitycznymi

Fig. 3. Polypropylene containers with analytical samples



Fot. 4. Wyrząsanie próbek odpadów pogórnictwa

Fig. 4. The shaking samples of post-mining waste

Zakręcone butelki umieszczono w wytrząsarce laboratoryjnej na $24\text{h} \pm 0,5\text{ h}$ (fot. 4). Podczas ekstrakcji zwracano uwagę, by w butelce nie osadzały się części stałe.

Po tym czasie odczekano 15 minut do opadnięcia zawiesiny. Następnie przefiltrowano odciek prawie całkowicie przez sącze membranowy $0,45\ \mu\text{m}$ z użyciem próżniowego urządzenia filtracyjnego (fot. 5).

Po filtracji zmierzono pH, temperaturę i przewodność otrzymanych odcieków z dwóch frakcji. Odcieki podzielono na 3 próbki dla każdej frakcji i zakwaszono kwasem azotowym zgodnie z normą ENV 12506 (fot. 6). Następnie eluaty analizowano za pomocą spektrometru ICP-OES (Optima 2000 DV, Perkin Elmer) dla następujących metali: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

Wyniki

Wyniki pH, temperatury oraz przewodności przedstawiono w tabeli 2 dla dwóch frakcji.

W analizie odcieków otrzymano stężenia składników w odcieku wyrażone w mg/l. Wyniki końcowe są wyrażane jako wymyta ilość składnika w odniesieniu do całkowitej masy próbki, w mg/kg suchej masy. Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

W celu obliczenia ilości składnika wymytego z materiału, na podstawie suchej masy wyjściowej, skorzystano z równania:

$$A = C \times [L/M_D] + (MC/100)$$

gdzie:

A - uwalniana ilość składnika przy $L/S = 10$ (mg/kg suchej masy)

C - stężenie poszczególnego składnika w odcieku (w mg/l)

L - objętość użytej cieczy wymywającej (w l)

MC - stosunek wilgotności, wyrażony jako procent suchej masy

M_D - sucha masa próbki analitycznej (w kg).

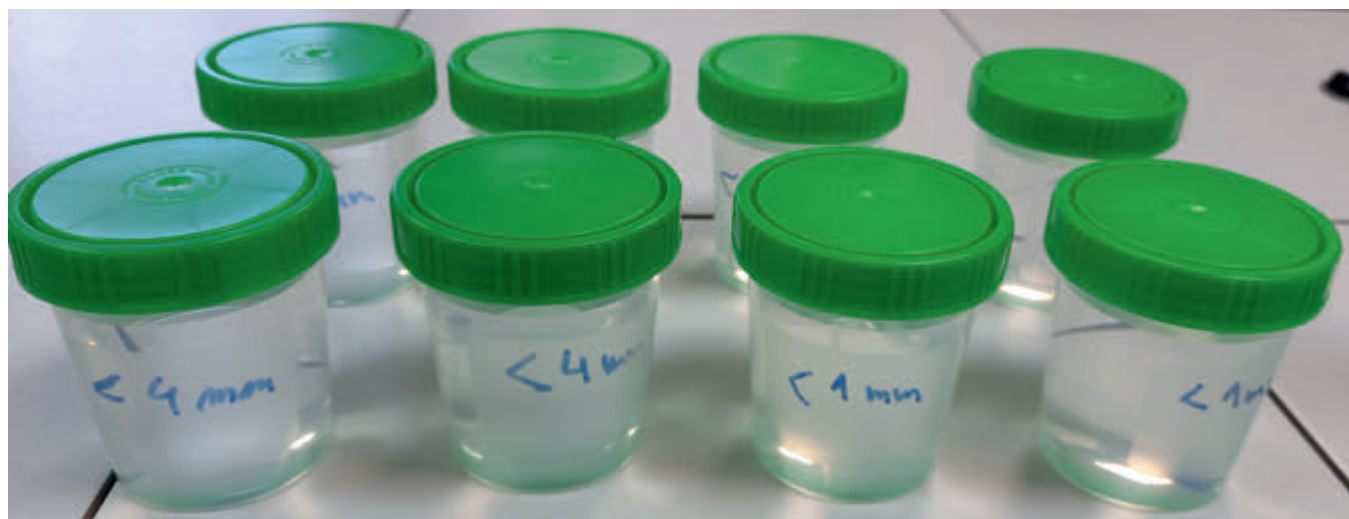
Tab. 2. Analizy fizykochemiczne odcieków
Tab. 2. Physico-chemical analyzes of leachates

| Frakcja | Temperatura [°C] | pH | Przewodność [$\mu\text{S}/\text{cm}$] |
|------------------------------|------------------|------|---|
| $\varnothing < 1\ \text{mm}$ | 22,8 | 7,46 | 374 |
| $\varnothing < 4\ \text{mm}$ | 23,6 | 7,25 | 963 |

Z analizy eluatów metodą ICP-OES wynika, że metale ciężkie takie jak: Cd, Cr, Cu i Ni, po 24 godzinach wytrząsania próbek z materiału pochodzącego z hałd wałbrzyskich, nie ulegają procesowi wymywania, ich stężenia są poniżej granicy oznaczalności. Jedynie śladowe ilości niklu i cynku obserwuje się dla frakcji $\varnothing < 4\ \text{mm}$ odpowiednio: 0,033 i 0,06 mg/kg suchej masy (średnie z analizy trzech próbek). Natomiast w przypadku frakcji drobniejszej $\varnothing < 1\ \text{mm}$ uzyskano stężenie niklu równe 0,03 mg/kg suchej masy (średnia z analizy trzech próbek). Zatem można stwierdzić, że materiał z hałd wałbrzyskich poddany warunkom atmosferycznym w postaci opadów przez krótki okres nie będzie źródłem zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi.



Fot. 5. Filtracja próżniowa próbek
Fig. 5. Vacuum filtration of samples



Fot. 6. Zakwaszone eluaty do analizy ICP-OES
Fig. 6. Acidified eluates for ICP-OES analysis

Tab. 3. Wyniki stężeń wybranych metali ciężkich w eluatach
 Tab. 3. Results of concentrations of selected heavy metals in the eluate

| Frakcja | C mg/l | | | | | | A mg/kg suchej masy | |
|----------|-----------|----|----|----|---------|---------|------------------------|------|
| | Cd | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn | Pb | Zn |
| Ø < 1 mm | _* | _* | _* | _* | 0,002** | 0,004** | 0,02 | 0,04 |
| Ø < 4 mm | _* | _* | _* | _* | 0,001** | 0,006 | 0,01 | 0,06 |

*, „-” symbol oznacza, że nie wykryto w badanym roztworze

** <LQ - granica oznaczalności

LQ dla Zn - 0,01; Pb - 0,005 mg/l

Podsumowanie

Uważa się, iż potencjalnym zagrożeniem przy wykorzystaniu odpadów pochodzących z działalności górniczej do produkcji betonu jest migracja metali ciężkich do środowiska wodnego. Dotychczasowe badania wskazują jednak na wysoki stopień unieruchomienia metali ciężkich w tych materiałach. Uzyskane wyniki badań potwierdzają, że migracja metali ciężkich do środowiska wodnego jest nieznaczna i nie powinna stanowić istotnego problemu. Celowe jest jednak kontynuowanie dalszych badań przez dłuższy okres czasu, z zastosowaniem zmiennych parametrów testu pomocniczego (stosunek cieci (pł) DOI: 10.5604/01.3001.0054.3019 zy do ciała stałego L/S = 5 dm³/kg, by móc właściwie określić stopień wymywania metali ciężkich z odpadów pogórnich, biorąc pod uwagę przyszłe zastosowania tego rodzaju materiałów.

Zasadne wydaje się także prowadzenie badań z wytworzonymi materiałami budowlanymi, zawierającymi domieszki odpadów pochodzących z hałd wałbrzyskich np. z betonem. Istotne będzie sprawdzenie migracji metali ciężkich dla zmiennych klas i rodzajów betonów w zróżnicowanych warunkach wymywania.

Projekt finansowany ze środków Funduszu Badawczego Węgla i Stali (Umowa nr 899518 - MINRESCUE.

Praca naukowa opublikowana w ramach projektu międzynarodowego współfinansowanego ze środków programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pn. „PMW” w latach 2020-2023, umowa nr 5153/FBWis/2012/2.

Literatura

- [1] E. Karwowska, M. Łebkowska, A. Tabernacka, D. Andrzejewska, *Eliminacja metali ciężkich z popiołów z użyciem roztworów lęgających zawierających bakterie utleniające siarkę lub bakterie produkujące biologiczne substancje powierzchniowo czynne*, Rocznik Ochrona Środowiska, Warszawa, 2011 (13), s. 1133-1156
- [2] D. Makowska, K. Świątek, F. Wierońska, A. Strugała, *Wymywanie arsenu z odpadów powęglowych. Ocena metod badawczych*, Zeszyty Naukowe, Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 2018 (105) s. 157–172 DOI: 10.24425/124378
- [3] PN-EN 12457-2:2006 - *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2 Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości*