



Zeszyty Naukowe

Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

rok 2018, nr 105, s. 157–172

DOI: 10.24425/124378

Dorota MAKOWSKA¹, Katarzyna ŚWIĄTEK¹, Faustyna WIEROŃSKA¹, Andrzej STRUGAŁA¹

Wymywanie arsenu z odpadów powęglowych: ocena metod badawczych

Streszczenie: Jednym z parametrów oceny zagrożenia wynikającego ze składowania lub gospodarczego wykorzystania odpadów powęglowych jest badanie wymywalności szkodliwych substancji, takich jak arsen i jego związki. Wymywalność zależy zarówno od warunków środowiskowych terenu składowania, jak również od samych właściwości materiału odpadowego. Istnieje szereg metod badania wymywalności, które pozwalają modelować określone warunki lub mierzą swoiste właściwości procesu wymywania. 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. Wyniki wymywalności uzyskane obiema metodami nie przekraczały granicznych wartości tego parametru, określonych w polskim prawie. Obie metody charakteryzowały się również dobrą powtarzalnością wyników. Zastosowanie roztworu kwasu octowego (metoda TCLP) spowodowało jednak trzykrotnie większe wymycie arsenu z badanego odpadu w porównaniu do zastosowania wody dejonizowanej jako cieczy wymywającej (metoda PN-EN 12457). Należałoby w związku z tym rozważyć stosowanie testów z użyciem kwasów organicznych w przypadku składowania odpadów wydobywczych z odpadami komunalnymi, gdyż wyniki testu podstawowego opartego na wymywaniu czystą wodą mogą być nieadekwatne do rzeczywistej wymywalności arsenu w takich warunkach środowiskowych.

Słowa kluczowe: arsen, odpady powęglowe, wzbogacanie węgla, wymywanie metali ciężkich

Leaching of arsenic from coal waste: evaluation of the analytical methods

Abstract: The analysis of leaching behavior of harmful substances, such as arsenic, is one of the parameters of risk assessment resulting from the storage or economic use of coal waste. The leachability depends both on the environmental conditions of the storage area as well as on the properties of the waste material itself. There are a number of leaching tests that allow to model specific conditions or measure the specific properties of the leaching process. The conducted research aimed at comparing two methods with different application

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków: e-mail: makowska@agh.edu.pl

assumptions. The study of arsenic leaching from waste from the hard coal enrichment process was carried out in accordance with the Polish PN-EN 12457 standard and the US TCLP procedure. The leaching results obtained with both methods did not exceed the limit values of this parameter, defined in the Polish law. Both methods were also characterized by the good repeatability of the results. The use of an acetic acid solution (TCLP method) resulted in three times higher arsenic leaching from the examined waste compared to the use of deionized water as a leaching fluid (method PN-EN 12457). Therefore, the use of organic acid tests for mining waste intended for storage with municipal waste should be considered, as the results of the basic test based on clean water leaching may be inadequate to the actual leaching of arsenic under such environmental conditions.

Keywords: arsenic, coal waste, coal enrichment, leaching of heavy metals

Wprowadzenie

Węgiel kamienny jest jednym z głównych surowców zasilających polską energetykę oraz jedynym surowcem wykorzystywanym w przemyśle koksowniczym. Surowy węgiel (urobek) w większości przypadków musi zostać poddany procesom przeróbczym, takim jak kruszenie, przesiewanie, wzbogacanie. Całkowita ilość odpadów produkowanych w trakcie wydobywania oraz przeróbki mechanicznej węgla kamiennego w Polsce wynosiła w 2016 roku 32,7 mln Mg (GUS 2017). Odpady te, głównie w postaci materiału skalnego wydobywanego wraz z urobkiem, stanowią około 25% całkowitej ilości odpadów produkowanych w Polsce.

Większość odpadów wydobywczych poddawana jest odzyskowi poprzez wypełnianie powierzchni terenu w celu jego rekultywacji lub niwelacji. Ponadto odpady z górnictwa węgla kamiennego mogą być wykorzystywane w budownictwie hydrotechnicznym i ziemnym (utwardzanie terenów pod budowę dróg, umocnienia przeciwpowodziowe itp.), do wypełniania i podsadzania wyrobisk kopalnych, do produkcji kruszyw lub w przypadku dużej zawartości substancji węglowej w odpadach może być ona poddawana odzyskowi, jak w przypadku mułów węglowych (Góralczyk i Baic 2009; Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2016a; Baic i in. 2011; Baic 2013a, 2013b; Potempa i Shyrin 2017). Gospodarka odpadami wydobywczymi w Polsce regulowana jest ustawą z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych (Dz.U. z 2008 r. Nr 138, poz. 865).

Odpady powęglowe pochodzące z procesów przeróbki mechanicznej charakteryzują się podwyższoną zawartością pierwiastków ekotoksycznych (potocznie zwanych metalami ciężkimi) (Makowska i in. 2014, 2016, 2017; Dziok i in. 2015; Michalska i Białecka 2012). Wynika to z powiązania tych pierwiastków z substancją mineralną węgla, która jest usuwana w procesach jego wzbogacania i stanowi odpad w postaci skały płonnej. Jednym z najbardziej szkodliwych pierwiastków ekotoksycznych jest arsen, zaraz obok rtęci, kadmu, ołowiu czy talu. Pierwiastek ten charakteryzuje się dużą mobilnością w środowisku (Kabata-Pendias i Pendias 1999), co ma szczególne znaczenie w przypadku składowania lub gospodarczego wykorzystania odpadów z przeróbki węgla.

Badania przeprowadzone na hałdach odpadów pogórnictwa (Jabłońska-Czapla i in. 2015; Kłojzy-Karczmarczyk i in. 2016b; Szczepańska-Plewa i in. 2010) wykazały, iż mogą być one źródłem zanieczyszczenia środowiska wodno-gruntowego metalami i metaloidami (w tym arsenem). Może to doprowadzić zarówno do skażenia wody pitnej szkodliwymi

pierwiastkami, jak również podwyższenia ich zawartości w roślinach uprawnych. W związku z czym stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia i życia żywych organizmów. Długotrwała ekspozycja nawet na niewielkie dawki arsenu (głównie w postaci związków nieorganicznych As^{3+}) może powodować degradację naczyń krwionośnych kończyn dolnych i gangrenę (tzw. choroba czarnych stóp), zwiększenie ryzyka zachorowania na nowotwory skóry oraz układu oddechowego, jak również przyczynić się do rozwoju chorób mięśniowo-naczyniowych, cukrzycy oraz anemii (Zhang i in. 2002).

Najniższa dopuszczalna zawartość arsenu w obojętnych odpadach wydobywczych nie powinna przekraczać 10 mg/kg (Dz.U. z 2011 r., Nr 175, poz. 1048; Dz.U. z 2016 r. poz. 1395). Co więcej, jednym z elementów charakterystyki odpadów wydobywczych, określonej przepisami polskiego prawa (Dz.U. z 2013 r. poz. 759), jest ocena wymywalności metali (w tym As), soli i anionów zawierających tlen. Taka ocena posłużyć ma ustaleniu przewidywalnych zmian składu chemicznego odcieków powstałych w czasie składowania lub wykorzystania każdego rodzaju odpadów wydobywczych.

Wymywanie jest procesem, w którym rozpuszczalne składniki przechodzą z materiału stałego (takiego jak skała, gleba lub odpady) do cieczy przez perkolację lub dyfuzję (US Report 2003). Zatem, gdy materiał wejdzie w kontakt z cieczą (np. przesiąkającą wodą deszczową, wodą powierzchniową, wodą podziemną lub cieczami obecnymi w materiale), składniki w fazie stałej rozpuszczają się w cieczy, wchodząc w skład odcieku (wyciągu). Stopień, w jakim składniki rozpuszczają się w cieczy kontaktowej, będzie zależał od warunków środowiskowych i właściwości materiału (czyli od czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych) oraz od czasu kontaktu materiału z cieczą. Rozpuszczalność składników w danej cieczy wymywającej jest głównym czynnikiem wpływającym na proces wymywania. Na rozpuszczalność składników nieorganicznych silnie wpływają pH i potencjał redoks, podczas gdy na rozpuszczalność składników organicznych wpływ ma polarność i efekt podziału. Co więcej, na rozpuszczalność składników nieorganicznych może mieć wpływ obecność innych składników. W szczególności na rozpuszczalność wpływać będzie zjawisko adsorpcji, tworzenie związków kompleksowych oraz efekt wspólnego jonu. Na przykład arsen, zaadsorbowany na tlenkach żelaza, uwalniany jest z utlenionych osadów podczas transformacji między warunkami utleniającymi i redukującymi (Loeppert i in. 1995). Warunki chemiczne w miejscu składowania/wykorzystania odpadu będą silnie wpływać na wymywanie i dlatego powinny być brane pod uwagę przy wyborze metody badawczej w celu prognozowania wydajności procesu wymywania. Większość testów wymywania jest przeprowadzana w warunkach aerobowych (ciecz wymywająca zawiera tlen), jednakże większość osadów morskich i słodkowodnych znajdujących się zaledwie kilka centymetrów poniżej powierzchni wody jest już w warunkach anaerobowych (brak obecności tlenu). W takich warunkach występuje wiele gatunków bakterii zdolnych do wzrostu dzięki redukcji metali jak np. *sulfurospirillum barnesii*, która zdolna jest do wzrostu beztlenowego przy użyciu jonów arsenu (V) jako akceptora elektronów, powodując jego redukcję do arsenu (III).

Skład powstałego w procesie wymywania odcieku oraz jego potencjalny wpływ na jakość wód są kluczowymi czynnikami w ocenie przydatności odpadów powęglowych stosowanych jako materiał wypełniający przy robotach ziemnych, rekultywacji terenu, wypełnianiu wyrobisk kopalnych itp.

1. Metody badania wymywalności

Dobór odpowiedniej metody badania wymywalności jest istotnym elementem oceny zagrożenia dla środowiska, wynikającego ze składowania bądź gospodarczego wykorzystania odpadów wydobywczych. Jak wynika z porównania metod przeprowadzonego przez Departament Ekologii Stanu Waszyngton w USA (US Report 2003), ocena wpływu wymywania substancji szkodliwych z różnorodnych materiałów w szerokim zakresie warunków środowiskowych nie może być odpowiednio rozwiązana za pomocą jednego testu przeprowadzonego w warunkach laboratoryjnych. Istniejące testy wymywania mogą być odpowiednie, jeżeli ma miejsce uzasadniony związek między testem laboratoryjnym a warunkami środowiskowymi lub gdy test zapewnia zachowawcze wyniki. Istnieją różne rodzaje testów wymywania. Niektóre zaprojektowane są do modelowania określonych warunków (np. metody stosowane dla odpadów przemysłowych przeznaczonych do współskładowania z odpadami komunalnymi), a inne mierzą swoiste właściwości wymywania (np. rozpuszczalność danych składników w funkcji pH).

Metody analizy wymywalności można generalnie podzielić na dwa typy (US Report 2003; Rosik-Dulewska i Karwaczyńska 2008):

- pojedynczej ekstrakcji, tzw. metody statyczne,
- wielokrotnej ekstrakcji lub wymywanie przepływowe (tzw. metody dynamiczne).

Do pierwszego typu metod należą te testy wymywalności, w których określona ilość cieczy wymywającej styka się z określoną ilością odpadu w określonym czasie bez wymiany cieczy wymywającej. Powstały odciek pobiera się albo w trakcie trwania testu (aby uzyskać informacje kinetyczne, takie jak zmiana stężenia w funkcji czasu) albo na koniec testu, a następnie powstały wyciąg poddawany jest analizie. Przeprowadzanie pojedynczego testu wymaga założenia, że stan równowagi zostaje osiągnięty przed końcem testu, co niekoniecznie ma miejsce w praktyce. Osiągnięcie równowagi w metodach statycznych jest kluczowe dla prognozowania przebiegu procesu wymywania w długim okresie czasu. Jeżeli nie zostaje osiągnięty stan równowagi, nie zostaje również osiągnięta pełna zdolność procesu wymywania, a prognozowanie długoterminowego wymywania będzie oparte na zaniżonych lub zawyżonych stężeniach składników wyciągu. Do metod statycznych zaliczają się m.in.:

- ASTM D 3987 *Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water*,
- ASTM D 6234 (ASTM 2002) *Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure*,
- SPLP *Synthetic Precipitation Leaching Procedure*,
- TCLP *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*,
- DRET *Dredge Elutriate Test*,
- SET *Standard Elutriate Test*,
- NEN 7341 *Availability Test*,
- EN 12457/1-4 *Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges*.

Test wielokrotnego wymywania i metody przepływowe (dynamiczne) oparte są na odnawianiu cieczy wymywającej w sposób ciągły lub okresowy w celu utrzymania siły napędo-

wej procesu. Testy te dostarczają informacji o kinetyce mobilizacji zanieczyszczeń. Wśród tego typu testów wymienić można:

- Testy sekwencyjne: ASTM D 4793 *Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water*; ASTM D 5744 *Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell*; SBLT *Sequential Batch Leachate Test*;
- Testy przepływowe: NEN 7345 *Tank Leach Test*; ASTM D 4874 *Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus*; PCLT *Pancake Column Leach Test*; NEN 7343 *Column Test*; prEN 14405 *Upflow percolation test*.

Część metod powstała na bazie tzw. metody ekstrakcyjnej EP (*Extraction Procedure*), która została zaprojektowana w oparciu o scenariusz niewłaściwej gospodarki odpadami. Scenariusz ten zakłada składowanie odpadów potencjalnie niebezpiecznych z odpadami komunalnymi, gdzie aktywnie rozkładający się materiał pokrywa warstwę wodonośną. W związku z czym metody te wymagają użycia kwasów organicznych (jakie można znaleźć na składowiskach zawierających rozkładające się odpady komunalne) jako cieczy wymywającej. Z kolei metody, w których cieczą wymywającą jest woda, pozwalają ocenić kwasowość i pojemność buforową matrycy odpadu. Symulują one warunki, w których odpad jest głównym czynnikiem determinującym pH odcieku, jednak nie uwzględniają specyficznych warunków środowiska, w którym mają być składowane. Jeszcze w innych metodach wykorzystywane są kwasy nieorganiczne (np. mieszanina kwasu siarkowego z kwasem azotowym), które mają symulować wpływ opadów deszczu o pH w przedziale 4,5–5. Podstawowe parametry wymienionych metod badania wymywalności, takie jak:

- rodzaj użytej cieczy wymywającej oraz jej pH;
- stosunek cieczy wymywającej do badanego materiału L/S (*liquid/soild*); wyrażony jako stosunek masowy (m/m), objętościowy (v/v) lub objętościowo-masowy (v/m);
- czas kontaktu materiału z cieczą wymywającą (czas trwania testu);
- wielkość ziaren badanego materiału (uziarnienie);
- warunki tlenowe lub beztlenowe składowania;

zostały zestawione w tabeli 1.

W Polsce ocenę wymywalności z odpadów wydobywczych powinno się przeprowadzać za pomocą: testu wymywalności w zależności od pH, testu perkolacyjnego, badania uwalniania w czasie lub innych odpowiednich testów (Dz.U. z 2013 r. poz. 759). Ponadto dla odpadów zawierających siarczki należy ustalić możliwość powstawania kwaśnych odcieków i związaną z tym wymywalność metali w oparciu o przeprowadzenie statyczne lub kinetyczne badań wymywania. Przepisy dotyczące odpadów wydobywczych nie wskazują jednak granicznych wartości wymytych substancji szkodliwych ani konkretnych metod badania wymywalności. Dopuszczalna ilość wymytych składników potencjalnie niebezpiecznych jest natomiast określona w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z 2015 r., które dotyczy składowania odpadów niebezpiecznych, obojętnych oraz odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych (Dz.U. z 2015 r. poz. 1277). Rozporządzenie odwołuje się do Decyzji Rady Unii Europejskiej z 2002 r. (2003/33/WE) w kwestii metody badania wymywalności. Metodami wskazanymi do stosowania w UE, jak i Polsce są:

TABELA 1. Podstawowe parametry metod badania wymywalności (US Report 2003)

TABLE 1. The tests parameters of arsenic leaching from waste

Nazwa metody	Ciecz wymywająca (pH cieczy)	Stosunek L/S	Czas kontaktu	Uziar- nienie materiału	Warunki składo- wania
Metody pojedynczej ekstrakcji					
ASTM D 3987 <i>Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water</i>	Woda wysokiej czystości* <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	20:1 (v/m)	18 h	nie określono	aerobowe
ASTM D 6234 <i>Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the SPLP</i>	Woda wysokiej czystości* zakwaszona HNO ₃ i H ₂ SO ₄ (pH 4,2–5,0; pH odpasowane do warunków środowiska); <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	20:1 (m/m)	18 h	9,5 mm	aerobowe
SPLP <i>Synthetic Precipitation Leaching Procedure</i>	Woda wysokiej czystości* zakwaszona HNO ₃ i H ₂ SO ₄ (pH 4,2–5,0; pH odpasowane do warunków środowiska); <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	20:1 (m/m)	18 h	9,5 mm	aerobowe
TCLP <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>	Kwas octowy (pH 2,9) dla odpadów o wysokiej zawartości alkaliów; kwas octowy zbuforowany NaOH (pH 4,9) dla pozostałych odpadów; <u>pH determinowane przez ciecz wymywającą</u>	20:1 (m/m)	18 h	9,5 mm	aerobowe
DRET <i>Dredge Elutriate Test</i>	Woda z miejsca składowania <u>pH determinowane przez wymywany materiał</u>	226:1 (v/v)	2 h	nie określono	aerobowe
SET <i>Standard Elutriate Test</i>	Woda z miejsca składowania <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	4:1 (v/v)	2 h	nie określono	aerobowe
NEN 7341 <i>Availability Test</i>	Woda wysokiej czystości* zakwaszona HNO ₃ (pH 4 i pH 7); <u>wartość pH utrzymywana przez cały okres trwania testu</u>	50:1 (v/m)	3 h/etap	< 125 µm	aerobowe
EN 12457/1-4 <i>Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges</i>	Woda wysokiej czystości*; <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	2:1 (v/m) 10:1 (v/m)	24 h	< 4 mm < 10 mm	aerobowe

TABELA 1. cd.

TABLE 1. cont.

Nazwa metody	Ciecz wymywająca (pH cieczy)	Stosunek L/S	Czas kontaktu	Uziar- nienie materiału	Warunki składo- wania
Metody wielokrotnej ekstrakcji					
ASTM D 4793 <i>Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water</i>	Woda wysokiej czystości*; <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	20:1 (v/m)	18 h	nie określono	aerobowe
ASTM D 5744 <i>Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Material Using a Modified Humidity Cell</i>	Woda wysokiej czystości*; <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	0,5:1(v/m) 1:1 (v/m) odświeżany wielokrotnie	1 h/cykl; wiele cykli	150 μm	aerobowe
SBLT <i>Sequential Batch Leachate Test</i>	Woda wysokiej czystości*; <u>pH determinowane przez badany materiał</u>	4:1 (m/m)	24 h	nie określono	aerobowe i anaero- bowe
Metody przepływowe					
NEN 7345 <i>Tank Leach Test</i>	Woda wysokiej czystości* zakwaszona HNO ₃ (pH 4) pH determinowane przez badany materiał	5:1 (v/v)	8 h i 1, 2, 4, 9, 16, 36, 64 dni	Monolit > 40 mm	aerobowe
ASTM D 4874 <i>Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus</i>	Woda wysokiej czystości* pH determinowane przez badany materiał	nie dotyczy	dzień– –miesiąc	10 mm	aerobowe
PCLT <i>Pancake Column Leachate Testing</i>	Woda (jakość i pochodzenie nie określone) pH determinowane przez badany materiał	nie dotyczy	tygodnie	nie określono	anaer- obowe
NEN 7343 <i>Column Test</i>	Woda wysokiej czystości* zakwaszona HNO ₃ (pH 4) pH determinowane przez badany materiał	7 frakcji odcieku z zakresu L/S = 0,1–10 l/kg	21 dni	< 4 mm (95% ma- teriału)	–
prEN 14405 <i>Upflow percolation test</i>	Woda zakwaszona	0,1:10 (v/m)	–	< 4 mm	–

* Woda wysokiej czystości służąca jako odczynnik do badań (z ang. *Reagent Water*) – definiowana jako woda, w której interferent nie przekracza granicy wykrywalności metody analitycznej; woda odpowiadać powinna standardom ASTM dla wody typu II (woda dejonizowana, woda z odwróconej osmozy woda destylowana o przewodności poniżej 1,0 μS/cm w temp. 25°C).

- Metoda statyczna: EN 12457/1-4 *Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges* (polska wersja: PN-EN 12457-(1-4):2006 *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów*);
- Metoda dynamiczna – test perkolacyjny: prEN 14405:2014 *Characterisation of waste – Leaching Behaviour Test – Upflow percolation test (Under Specified Conditions)*.

Ponadto badanie wymywalności wskazane jest również przez polskie normy górnicze PN-G-11010:1993 oraz PN-G-11011:1998, które stosowane są do badania popiołów lotnych ze spalania paliw stałych takich jak węgiel kamienny, brunatny czy biomasa (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015; Terakowski i in. 2011).

Wśród naukowców pojawiają się jednak wątpliwości co do stosowania metod wymywania wodą dejonizowaną, szczególnie w przypadku odpadów zawierających znaczne ilości siarczków. Mogą one w wyniku składowania utleniać się, tworząc siarczany, które zakwaszając środowisko będą przyczyniać się do zwiększenia wymywalności pierwiastków ekotoksycznych (Jabłońska-Czapla i in. 2015).

Celem opracowania była ocena dwóch metod statycznych stosowanych do badania wymywalności pierwiastków ekotoksycznych na przykładzie wymywania arsenu. Porównano wyniki uzyskane metodą określoną prawem europejskim i stosowaną w krajowych badaniach z wynikami otrzymanymi metodą powszechnie stosowaną na polu międzynarodowym. W przypadku pierwszej metody cieczą wymywającą jest woda dejonizowana, a pH odcieku determinowane jest przez badany materiał. Natomiast w drugiej metodzie wymywanie przeprowadza się za pomocą roztworów kwasu organicznego, gdzie pH odcieku kontrolowane jest przez ciecz wymywającą. Rozpatrywane metody statyczne odpowiadają dwóm skrajnym scenariuszom składowania/wykorzystania odpadów wydobywczych.

2. Materiał badawczy i metodyka badań

Do badań wytypowano odpad pochodzący z procesu wzbogacania grawitacyjnego o stosunkowo wysokiej zawartości arsenu (20,1 mg/kg suchej masy) i siarki całkowitej (1,06% s.m.). Siarka siarczkowa (pirytowa) stanowi główną formę występowania siarki w tym odpadzie (0,87% s.m.), a zawartości popiołu wynosi 79,2% s.m. Badana próbka odpadu została pobrana, przygotowana i zhomogenizowana przez akredytowane laboratorium badawcze, jako uśredniona próbka materiału zebranego w okresie jednego miesiąca. Oznaczenie zawartości popiołu, siarki całkowitej i pirytovej przeprowadzono w oparciu o polskie normy PN-ISO 1171:2002, PN-ISO 351:1999, PN-G-04582:1997. Natomiast oznaczenie zawartości arsenu przeprowadzono za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (spektrometr Hitachi Z-2000) po uprzednim rozтворzeniu próbki badanego odpadu w mieszaninie kwasu azotowego (V) i kwasu fluorowodorowego w zamkniętym systemie mikrofalowym (mineralizator SpeedWave 4 Berghof).

Badanie wymywalności arsenu z odpadu przeprowadzono zgodnie z polską normą PN-EN 12457-4:2006 oraz metodą TCLP (US EPA Test Method 1311). Obie metody polegają na wytrząsaniu badanego materiału w cieczy w odpowiednim stosunku masowym L/S

przez określony w metodzie czas. Po wytrząsaniu i odstaniu cieczy z materiałem powstały wyciąg przesącza się przez filtry, a następnie w powstałym roztworze oznacza się zawartość danego składnika, w tym przypadku arsenu. Test TCLP obejmuje badanie wymywania w dwóch cieczach wymywających: roztworze kwasu octowego oraz roztworze octanu sodu, w zależności od zasadowego charakteru materiału badawczego. Rozpatrywane metody badania wymywalności różnią się szeregiem parametrów, które przedstawiono w tabeli 2. Na potrzeby niniejszego opracowania metoda TCLP została zmodyfikowana w zakresie stosowanej aparatury. Posłużono się takim samym rodzajem mieszadła i systemu filtracji jak w metodzie PN-EN 12457-4:2006, przy założeniu, że pozostałe parametry mają dominujący wpływ na wymywalność arsenu.

Oznaczenie zawartości As przeprowadzono techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej przy pomocy spektrometru Hitachi Z-2000 z korekcją tła efektem Zeemana. Pomiar przeprowadzono przy długości fali 193,7 nm, a źródłem promieniowania była jednopierwiastkowa lampa z katodą wnątkową HCL. Granica wykrywalności dla tej metody wynosiła 0,22 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ppb).

W celu sprawdzenia, czy różnica między wynikami wymywalności rozpatrywanych metod jest istotna statystycznie, dla każdej z nich przeprowadzono trzy równoległe próby. Analizę wariancji przeprowadzono wykorzystując test F-Snedecora dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ (Godziszewski i in. 1987).

TABELA 2. Parametry metod badania wymywalności arsenu z odpadów

TABLE 2. The tests parameters of arsenic leaching from waste

Parametr	Jednostka	Metoda	
		PN-EN 12457	TCLP
Masa próbki	g	90 ± 5	100*
Uziarnienie materiału	mm	<10	<9,5
Stosunek L/S	–	10/1	20/1
Ciecz wymywająca	–	Woda dejonizowana (pH = 7)	# 1: r-r CH ₃ COOH + NaOH (pH = 4,93 ± 0,05) # 2: r-r CH ₃ COOH (pH = 2,88 ± 0,05)
Sposób wytrząsania	–	Mieszadło rolkowe	Mieszadło typu <i>end-over-end</i> **
Prędkość wytrząsania	obr/min	10	30 ± 2
Czas wytrząsania	h	24 ± 0,5	18 ± 2
Rodzaj filtru	–	Filtr membranowy Ø porów 0,45 μm	Filtr z włókna szklanego Ø porów 0,6–0,8 μm

* Test TCLP na potrzeby niniejszego opracowania przeprowadzono dla próbek o masie 40 g.

** Ze względu na dostępną aparaturę badawczą test TCLP na potrzeby niniejszego opracowania przeprowadzono wykorzystując mieszadło rolkowe.

3. Wyniki i ich omówienie

Wyniki analizy zawartości arsenu w przygotowanych wyciągach zestawiono w tabeli 3. Ilość wymytego As z badanego odpadu obliczono na podstawie poniższego wzoru:

$$A = C \cdot \left(\frac{L}{M_D} \right) \quad (1)$$

gdzie:

- A – uwalniana ilość składnika przy danym L/S [$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.],
- C – stężenie As w odcieku [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$],
- L – objętość użytej cieczy wymywającej [dm^3],
- M_D – sucha masa próbki analitycznej [kg].

Najwyższe stężenie arsenu odnotowano w wyciągu przygotowanym zgodnie z metodą TCLP stosując roztwór kwasu octowego o $\text{pH} = 3$, a najniższe również dla tej metody, ale stosując roztwór kwasu octowego z wodorotlenkiem sodu o $\text{pH} = 5$. Rzeczywistą różnicę między wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu rozpatrywanych metod widać w ilości wymytego arsenu z badanego odpadu. Użycie kwasu roztworu kwasu octowego o $\text{pH} = 3$ spowodowało trzykrotnie większe wymycie As z badanego materiału w porównaniu do wymywania wodą dejonizowaną (tab. 3). Wymywanie roztworem $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ dało zdecydowanie niższy wynik ilości wymytego As z odpadu. Nie można w związku z tym stwierdzić ścisłej zależności między ilością wymytego As a pH roztworu wymywającego, a co za tym idzie – jednoznacznego wpływu kwaśnego środowiska na proces wymywania tego pierwiastka z badanego odpadu. Można natomiast zaobserwować, że w każdym przy-

TABELA 3. Zawartość arsenu w przygotowanych wyciągach oraz oszacowana ilość wymytego arsenu z badanego odpadu

TABLE 3. The arsenic content in the prepared leachates and the estimated amount of arsenic eluted from the examined waste

Metoda		Średnia zawartość As w wyciągu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	SD [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	RSD [%]	pH r-ru wymywającego	pH wyciągu	Ilość wymytego As [$\mu\text{g}/\text{kg}$ odpadu]	Forma wymywalna As [%]
TCLP	r-r # 1	0,49	0,07	15	4,9	5,1	9,8	0,05
	r-r # 2	9,71	0,79	8	2,9	3,7	194,1	0,99
PN-EN 12457	woda dejon.	6,28	0,24	4	6,7	9,3	62,8	0,32

padku wzrosło pH roztworu. Szczególnie wysoki odczyn odnotowano w eluacie uzyskanym z wymywania wodą dejonizowaną, co może świadczyć o wymyciu znaczącej ilości związków alkalicznych. Na ilości wymytego As z badanego odpadu mogą mieć wpływ również inne czynniki (nie tylko rodzaj cieczy wymywającej i jej pH), takie jak stosunek cieczy wymywającej do badanego odpadu, czas kontaktu itp. Dlatego w celu ustalenia wpływu pH roztworu wymywającego na ilość wymytego As należałoby przeprowadzić serię badań dla różnego dodatku tego samego roztworu.

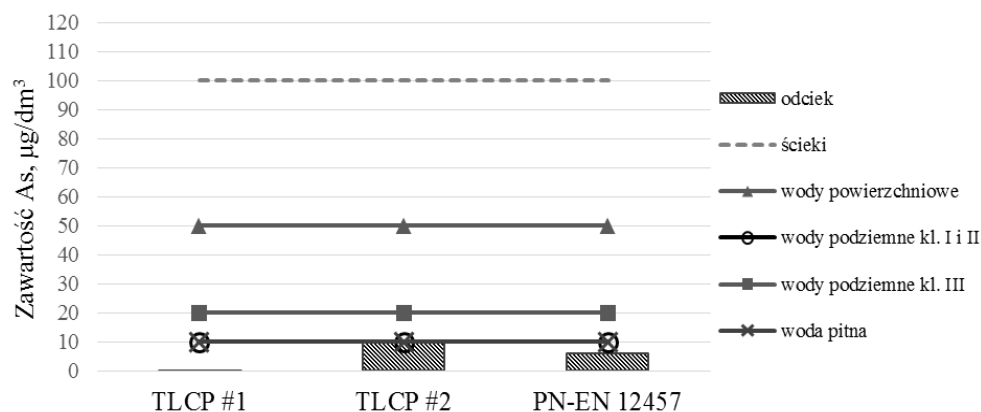
Ilość ekstrahowanego arsenu w stosunku do jego zawartości w badanym odpadzie jest bardzo niska i nie przekracza 1% wag. Co więcej, żadna z uzyskanych ilości wymytego As nie przekracza granicznej wartości wymywania tego pierwiastka z odpadów obojętnych przeznaczonych do składowania, która wynosi 0,5 mg/kg suchej masy (dla testu podstawowego $L/S = 10$) (Dz.U. z 2015 r. poz. 1277). W przypadku przeprowadzania testu pomocniczego ze stosunkiem $L/S = 2$ (gdy nie ma możliwości przeprowadzenia testu podstawowego), graniczna wartość wymytego As jest niższa i wynosi 0,1 mg/kg s.m. Wymywanie testem TCLP za pomocą samego kwasu octowego dało wynik prawie dwukrotnie wyższy od tej wartości granicznej. Należy jednak pamiętać, że metodą referencyjną dla tych przepisów jest metoda PN-EN 12457.

Najlepszą precyzją pomiarów (w warunkach powtarzalności) odznaczała się metoda PN-EN 12457. Względne odchylenie standardowe (RSD) wykonanych pomiarów wyniosło zaledwie 4%. Średnie RSD dla tej metody (precyzja wewnątrzlaboratoryjna) oszacowane na podstawie badań międzylaboratoryjnych jest na poziomie 24% (US Report 2003). Również precyzja pomiarów wykonanych testem TCLP jest dużo lepsza od średniej precyzji tej metody oszacowanej na podstawie badań przeprowadzonych w wielu laboratoriach, dla których RSD wyniosło 74%.

Wyniki analizy statystycznej wykazały, iż rozpatrywane metody badania wymywalności dostarczają istotnie różne wyniki wymywania arsenu z badanego odpadu. W związku z czym nie można stosować wymiennie tych metod.

Stężenie As w przygotowanych wyciągach odniesiono do dopuszczalnych zawartości tego pierwiastka w ściekach (Dz.U. z 2014 r. poz. 1800), w wodach powierzchniowych (Dz.U. z 2016 r. poz. 1187), w wodach podziemnych (Dz.U. z 2016 r. poz. 85) oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294) – rysunek 1. Najniższą dopuszczalną zawartość As, która wynosi $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, ma woda przeznaczona do spożycia oraz wody podziemne klasy I i II. Zawartość As w żadnym z przygotowanych wyciągów (zarówno metodą TCLP, jak i PN-EN 12457) nie przekroczyła tej wartości.

Podobną zawartość arsenu w przygotowanych wyciągach wodnych (test statyczny, $L/S = 10$) uzyskano dla „świeżych” odpadów wydobywczych, która wynosiła 6–8 $\mu\text{g As}/\text{dm}^3$ eluatu (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2015). Dla porównania wyciągi wodne uzyskane metodą PN-EN 12457-4 z wymywania odpadów pogórnictwa pobranych z nieczynnej hałdy kopalni Siersza zawierały również zbliżone stężenie arsenu (7–8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) (Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b). Ilość wymytego arsenu stanowiła 1,2% całkowitej ilości tego pierwiastka w próbce odpadu.



Rys. 1. Zawartość arsenu w przygotowanych wyciągach w odniesieniu do jego granicznych wartości w ściekach, wodach powierzchniowych oraz wodzie przeznaczonej do spożycia

Fig. 1. Arsenic content in the prepared leachates with a reference to its limit value in the wastewater, surface water, and drinking water

Wnioski

Proces wymywania pierwiastków ekotoksycznych, takich jak arsen, z odpadów powęglowych może mieć istotny wpływ na środowisko wodno-gruntowe terenów, na których odpady te są deponowane. Przeprowadzanie badań wymywalności jest w związku z tym nieodzownym elementem charakterystyki tego typu odpadów zarówno w przypadku ich składowania, jak i wykorzystania do wszelkiego rodzaju robót ziemnych.

Wyniki wymywalności arsenu z odpadu pochodzącego z procesu wzbogacania węgla kamiennego uzyskane dwoma testami statycznymi nie przekroczyły granicznych wartości wymywalności dla odpadów obojętnych. Stężenie arsenu w eluacie nie przekroczyło nawet dopuszczalnych zawartości tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia.

Przeprowadzone analizy wykazały jednak, że pomimo bardzo niskiego stopnia wymycia arsenu z badanego odpadu, wyniki uzyskane rozpatrywanymi testami wymywalności różnią się w sposób statystycznie istotny. Użycie testu z kwasem octowym spowodowało trzykrotnie większe wymycie As z odpadu. W związku z czym metody te nie mogą być stosowane wymiennie, a dobór odpowiedniej metody analizy wymywalności powinien być uzależniony od warunków środowiskowych oraz formy składowania odpadu. W przypadku, gdy odpad pogórnicy składowany jest wraz z odpadami komunalnymi, należałoby rozważyć przeprowadzenie testu z wykorzystaniem kwasów organicznych. Natomiast w przypadku, kiedy to odpad determinuje pH odcieku, stosowanie podstawowego testu wymywania z użyciem wody dejonizowanej powinno być wystarczające do wstępnej oceny wymywalności. Należy jednak jasno podkreślić, że przeprowadzone porównanie dotyczy jedynie dwóch statycznych metod badania wymywalności zakładających różne scenariusze składowania/wykorzystania

odpadów i może dawać niekompletny obraz wielkości wymywania. Biorąc pod uwagę, że odpady wydobywcze ulegają szeregowi przemian w czasie (m.in. utlenianie siarczków), należałoby rozważyć również przeprowadzenie badań w warunkach dynamicznych. Jednak może to być bardzo czasochłonny proces i rozciągać się na wiele miesięcy lub nawet lat. Z uwagi na złożoność procesu wymywania, jedynie ocena wszystkich wyników uzyskanych zróżnicowaną metodyką badawcza pozwala wyciągnąć ostateczne wnioski dotyczące tego procesu.

Praca zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego AGH nr 15.11.210.448.

Literatura

- Baic i in. 2011 – Baic, I., Góralczyk, S. i Witkowska-Kita, B. 2011. *Diagnoza stanu obecnego w zakresie rozwoju technologii zagospodarowania odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego – analiza SWOT* [W:] *Gospodarka surowcami odpadowymi z węgla kamiennego* Góralczyk S. red. Warszawa: Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego.
- Baic, I. 2013a. Technologies of Hard Coal Mining Waste Management – Results of the FORESIGHT OGWK Project. *Annual Set The Environment Protection – Rocznik Ochrony Środowiska* t. 15, s. 1899–1915.
- Baic, I. 2013b. Analysis of the Chemical, Physical and Energetic Parameters of Coal Sludge Deposits Inventoried in the Silesian Province. *Annual Set The Environment Protection – Rocznik Ochrony Środowiska* t. 15, s. 1525–1548.
- Decyzja Rady z dnia 19 grudnia 2002 r. ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska, na podstawie art. 16 i załącznika II do dyrektywy 1999/31/WE (2003/33/WE).
- Dziok i in. 2015 – Dziok, T., Strugała, A., Rozwadowski, A., Macherzyński, M. i Ziomber S. 2015. Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 1, s. 107–122.
- Godziszewski i in. 1987 – Godziszewski, J., Mania, R. i Pampuch, R. 1987. Zasady planowania doświadczeń i opracowywania wyników pomiarów. *Skrypt Uczelniany* nr 1093 (wyd. II). Kraków: Wyd. AGH.
- Góralczyk, S. i Baic, I. 2009. Odpady z górnictwa węgla kamiennego I możliwości ich gospodarczego wykorzystania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 12, z. 2/2, s. 145–157.
- GUS 2017 – Ochrona Środowiska 2017, Informacje i opracowania statystyczne. Warszawa: Główny Urząd Statystyczny.
- Jabłońska-Czapla i in. 2015 – Jabłońska-Czapla, M., Rosik-Dulewska, C., Szopa, S. i Zierzucha, P. 2015. Research Into the Metal/Metalloid Movements in Soil and Groundwater in the Areas Surrounding the Coal Waste Dump Hałda Ruda (Upper Silesia, Poland). *Annual Set The Environment Protection – Rocznik Ochrony Środowiska* t. 17, s. 367–395.
- Kabata-Pendias, A. i Pendias, H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych* (wyd. II). Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2015. Uwarunkowania prawne i środowiskowe rekultywacji wyrobisk odkrywkowych z wykorzystaniem odpadów górnictwa węgla kamiennego lub produktów na bazie skały płonnej. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 90, s. 67–78.
- Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016a – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Paw, K. 2016. Możliwości zagospodarowania kruszyw i odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego ZG Janina w procesie rekultywacji wyrobisk odkrywkowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 32, z. 3, s. 111–134.
- Klojzy-Karczmarczyk i in. 2016b – Klojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Staszczak, J. 2016. Analiza jakości odpadów z nieczynnej hałdy górnictwa węgla kamiennego w odniesieniu do wymagań stawianych odpadom wydobywczym obojętnym. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 95, s. 227–242.
- Loeppert i in. 1995 – Loeppert, R.H., Jain, A., Raven, K. i Wang, J. 1995. Arsenate and Arsenite Retention and Release in Oxide and Sulfide Dominated Systems, Research Report, USDI Grant Nr 14-08-0001-G2048.

- Makowska i in. 2014 – Makowska, D., Bytnar, K., Dziok, T. i Rozwadowska, T. 2014. Wpływ procesu wzbogacania na zawartość niektórych metali ciężkich w polskich węglach kamiennych. *Przemysł Chemiczny* t. 93, z. 12, s. 2048–2053.
- Makowska i in. 2016 – Makowska, D., Strugała, A., Wierońska, F. i Włodek A. 2016. Investigations of the effectiveness of lead disposal from hard coal through the cleaning process. *E3S Web of Conferences* t. 10, art. nr 00117.
- Makowska i in. 2017 – Makowska, D., Strugała, A., Wierońska, F. i Baciór, M. 2017. Assessment of the content of selected ecotoxic elements in waste from the coal cleaning processes. *Książka abstraktów: SEED'17: 2nd International Conference on the Sustainable Energy and Environmental Development*, Kraków.
- Michalska, A. i Bialecka, B. 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG – Górnictwo i Środowisko* nr 3/12, s. 73–87.
- Norma PN-EN 12457-4:2006 – *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)*.
- Norma PN-G-04582:1997 – *Węgiel kamienny i brunatny – Oznaczenie zawartości siarki siarczanowej (VI) i pirytowej*.
- PN-ISO 1171:2002 – *Paliwa stałe – Oznaczenie popiołu*.
- Norma PN-ISO 351:1999 – *Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości siarki całkowitej – Metoda spalania w wysokiej temperaturze*.
- Potempa, M. i Shyrin, A. 2017. Ekologiczna i geologiczna ocena obiektów możliwego składowania odpadów pogórnictwa w kamieniołomie w Piażu. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 100, s. 169–182.
- Rosik-Dulewska, C. i Karwaczyńska, U. 2008. Metody ługowania zanieczyszczeń z odpadów mineralnych w aspekcie możliwości ich zastosowania w budownictwie hydrotechnicznym. *Annual Set The Environment Protection – Rocznik Ochrona Środowiska* t. 10, s. 205–219.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011, Nr 175, poz. 1048).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 czerwca 2013 r. w sprawie charakterystyki odpadów wydobywczych (Dz.U. z 2013, poz. 759).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. 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. z 2014, poz. 1800).
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. z 2015, poz. 1277).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. z 2016, poz. 85).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. z 2016, poz. 1187).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. z 2016, poz. 1395).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017, poz. 2294).
- Szczepeńska-Plewa i in. 2010 – Szczepeńska-Plewa, J., Stefaniak, S. i Twardowska, I. 2010. Coal mining waste management and its impact on the groundwater chemical status exemplified in the Upper Silesia Coal Basin (Poland). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* t. 441, s. 157–166.
- Terakowski i in. 2011 – Terakowski, M., Kwosek, M., Wittersheim, E., Wilczko, G. i Kotuła, M. 2011. *Wieloaspektowe badanie popiołu lotnego z Elektrowni Siersza w Trzebini (Raport)*. Katowice: Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowych.
- Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015 – Uliasz-Bocheńczyk, A., Pawluk, A. i Sierka, J. 2015. Wymywalność zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 3, s. 145–156.
- US EPA Test Method 1311: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*, 1992.

US Report 2003 – An Assessment of Laboratory Leaching Tests for Predicting the Impacts of Fill Material on Ground Water and Surface Water Quality – A Report to the Legislature, No. 03-09-107, Washington State Department of Ecology, Olympia 2003.

Ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o odpadach wydobywczych (Dz.U. 2008, Nr 138, poz. 865).

Zhang i in. 2002 – Zhang, W., Cai, Y., Tu, C. i Ma, L.Q. 2002. Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant. *Science of The Total Environment* t. 30, z. 1–3, s. 167–177.

