

INTERAKCJA ODPADÓW POWĘGLOWYCH I ODPADÓW ELEKTROWNIANYCH ORAZ JEJ WPŁYW NA CHEMIZM ROZTWORÓW POROWYCH W SKŁADOWISKU

INTERACTION OF COAL MINING WASTES AND POWERPLANT COAL ASH AND ITS EFFECT ON THE PORE SOLUTION CHEMISTRY IN A DISPOSAL SITE

SEBASTIAN STEFANIAK¹, EWA MISZCZAK¹, EWA KMIECIK², JADWIGA SZCZEPAŃSKA-PLEWA², IRENA TWARDOWSKA¹

Abstrakt. Celem przedstawionych badań było rozpoznanie charakteru interakcji odpadów górnictwa węglowego i odpadów elektrownianych na przykładzie składowiska odpadów elektrownianych Przezchlebie, gdzie po upływie 12 lat od momentu zamknięcia składowiska wystąpiło zakwaszanie odwodnionych odpadów elektrownianych i roztworów porowych oraz faza III wietrzenia, określana jako faza przesuniętego w czasie intensywnego uwalniania makroskładników i pierwiastków śladowych. Składowisko to po upływie 15 lat od momentu zamknięcia zostało przykryte warstwą odpadów powęglowych o miąższości od 1 do 3 m. Opróbowanie i badania wykonano po 13 latach od przykrycia składowiska. W pracy skoncentrowano się na badaniu (przy użyciu ICP-MS) roztworów porowych wydzielanych z próbek pobranych wzdłuż pionowych profili składowiska i symulacji hydrogeochemicznej wyników przy użyciu komputerowego programu hydrogeochemicznego USGS/PHREEQC Interactive v. 2.15.0. Stwierdzono, że przykrycie warstwy odpadów elektrownianych znajdujących się na etapie III procesów wietrzeniowych, świeżymi odpadami górnictwymi i zasilanie ich wodami infiltracyjnymi z nadległej warstwy odpadów górniczych spowodowały ponowną alkalizację materiału i powrót stanu procesów równowagowych do etapu II (rozpuszczania się), a nawet etapu I (wymywania). Należy przypuszczać, że skutki zaznaczającego się zakwaszania warstwy odpadów powęglowych uwidoczną się w warstwie popiołów znacznie później, ale też ich intensywność, z uwagi na wystąpienie zewnętrznego czynnika zakwaszającego (kwaśnych wód infiltracyjnych), może być znacznie większa niż obserwowana w układzie naturalnym odpadów elektrownianych.

Słowa kluczowe: współskładowanie, odpady stałe, przemiany wietrzeniowe, interakcja, roztwory porowe, migracja pierwiastków, zagrożenie wód podziemnych.

Abstract. This study was aimed at elucidating the mode of interaction of coal mining waste and coal ash, exemplified in the Przezchlebie fly ash impoundment, where 12 years after closure, acidification of dewatered material and pore solutions occurred, along with development of the phase III of weathering defined as time-delayed extensive release of macro-components and trace elements. 15 years after closure, the impoundment was covered with a layer of coal mining waste, 1–3 m thick. Sampling along vertical profiles was performed 13 years later. The study was focused on analysis (with use of ICP-MS) of pore solutions extracted from the samples and hydrogeochemical simulation of the obtained data with use of the USGS/PHREEQC Interactive v. 2.15.0 computer program. It was found that the cover of coal ash at the stage III of weathering transformations with freshly generated sulfidic mining waste and infiltration of water from the upper layer of coal mining wastes resulted in the renewed alkalization of coal ash and recurrence of a state of equilibrium processes to the phase II (dissolution), and even to the phase I (wash-out). Presumably, the effects of a marked acidification of the coal mining waste layer will be shown in the coal ash much later, but the process intensity due to occurrence of an external source of acidification (acid rock drainage- ARD) might be considerably stronger than that observed in the natural system.

Key words: co-disposal, solid waste, weathering transformations, interaction, pore solutions, element migration, hazard to ground waters.

¹ Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze; e-mail: sebastian.stefaniak@ipis.zabrze.pl, ewa.miszczak@ipis.zabrze.pl, irena.twardowska@ipis.zabrze.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: ek@agh.edu.pl, jsz@agh.edu.pl

WSTĘP

Współskładowanie odpadów górnictwa węglowego oraz odpadów elektrownianych na powierzchni jest dość powszechnie stosowane w rejonach górnictwa węglowego na świecie, chociaż formy i cele współskładowania bywają różne. W Wielkiej Brytanii na przykład budowano składowiska odpadów elektrownianych w bryle składowiska odpadów górniczych, a w Polsce na obszarze Górn Śląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) w ramach rekultywacji stosuje się przykrywanie odpadami powęglowymi zamkniętych mokrych składowisk odpadów elektrownianych po ich odwodnieniu

(Petric i in., 2003; Twardowska i in., 2004; FitzGerald, 2009). Znane są również rozwiązania polegające na wykorzystaniu odpadów elektrownianych do unieszkodliwiania kwaśnych wycieków z siarczkowych odpadów wydobywczych, w tym z odpadów powęglowych (Petric i in., 2003; Surender, Petric, 2005; Raichel i in., 2006). Celem niniejszych badań było rozpoznanie charakteru interakcji odpadów górnictwa węglowego i odpadów elektrownianych w świetle długoterminowych przemian i ich potencjalnego oddziaływania na środowisko wodne.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono na przykładzie składowiska odpadów elektrownianych Przezchlebie zlokalizowanego na obszarze GZW, gdzie w 1993 r. – po upływie 12 lat od momentu zamknięcia tego składowiska – wystąpiło zakwaszenie odwodnionego materiału i roztworów porowych oraz faza III wietrzenia określana jako faza przesuniętego w czasie intensywnego uwalniania składników, takich jak Na, K i pierwiastków śladowych: Zn, Fe, Cd, Mo, Cr, B, Hg, Sb (Twardowska, Szczepańska, 2002, 2004). Składowisko to

w 1996 roku, czyli po upływie 15 lat od zamknięcia, zostało przykryte warstwą odpadów powęglowych o miąższości od 1 do 3 m. Opróbowanie w ramach niniejszych badań wykonano w 2009 r., tj. po upływie 16 lat od pierwszego badania warstwy odpadów elektrownianych bez przykrycia (1993 r.) i po 13 latach od przykrycia składowiska odpadów elektrownianych warstwą odpadów powęglowych (1996 r.). Poboru próbek (2009 r.) dokonano zgodnie z CEN/TR15310-1,2,3,4 (2006) w trzech profilach, każdy o głębokości 5 m p.p.t. zło

A

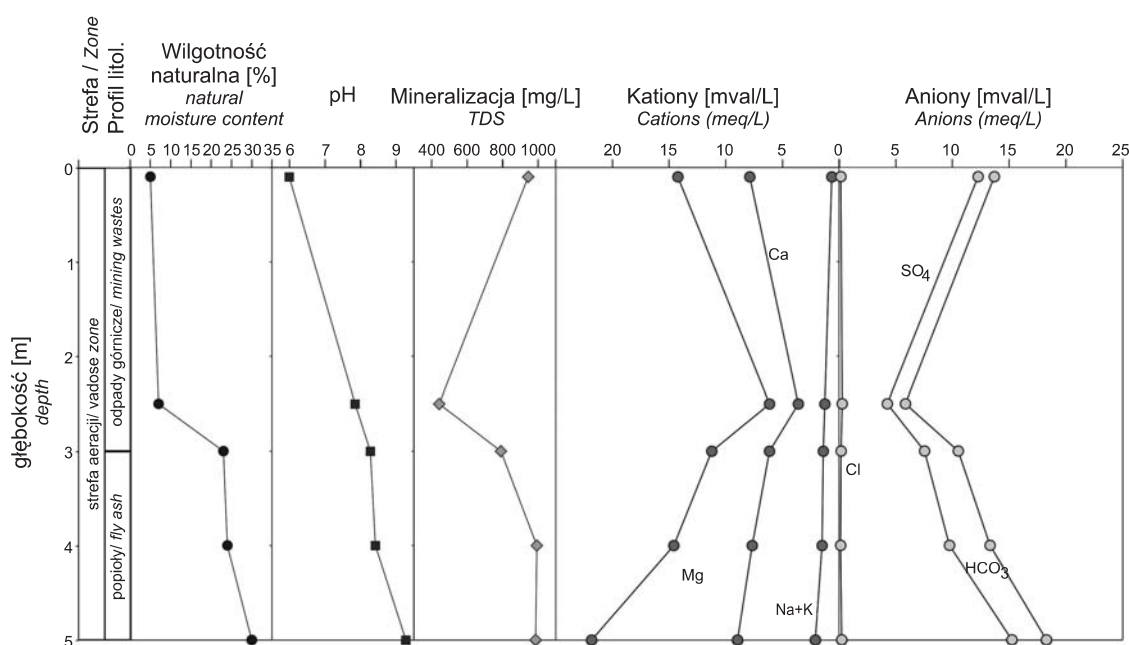
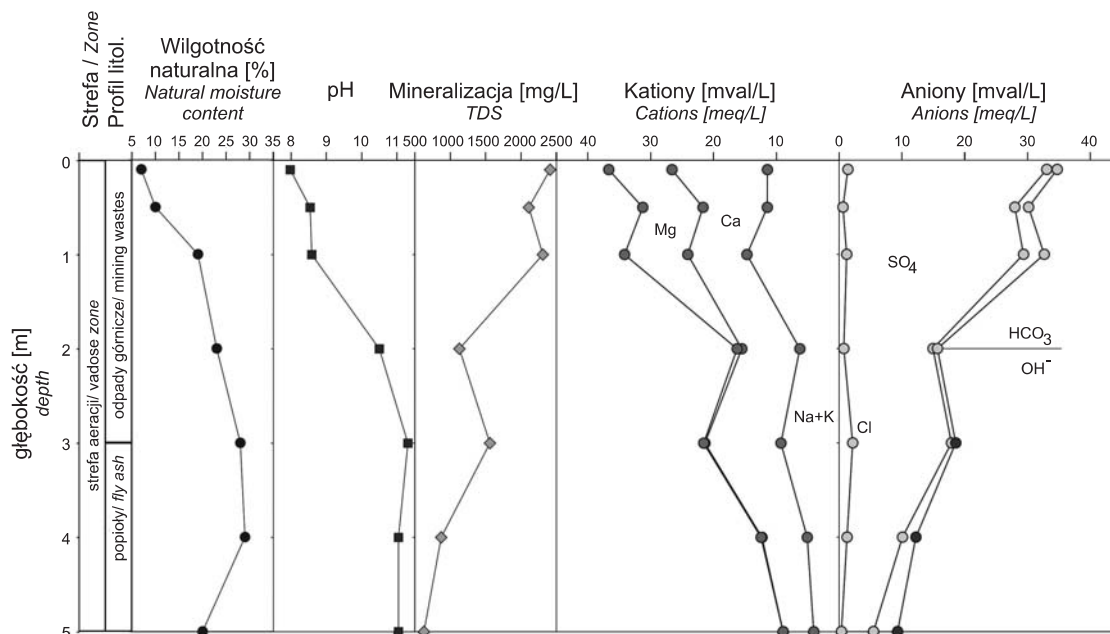


Fig. 1. Profile hydrogeochemiczne roztworów porowych w warstwach odpadów górniczych i elektrownianych w otworach (A) Prz-1, (B) Prz-2 i (C) Prz-3

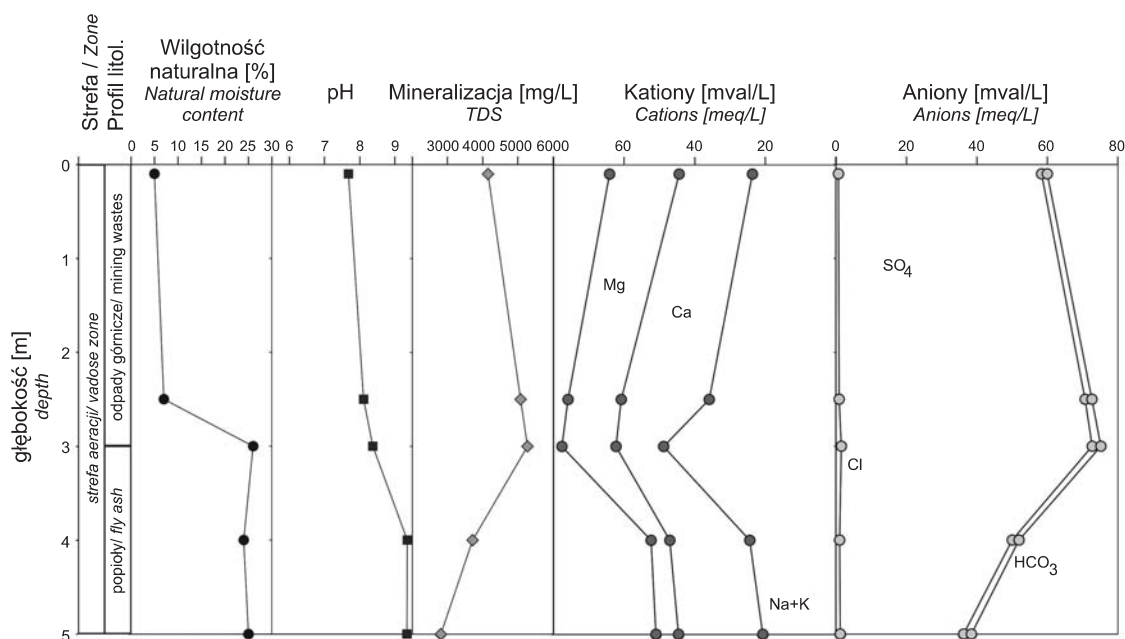
Hydrogeochemical profiles of pore solutions in the layers of mining waste and coal ash along the boreholes (A) Prz-1, (B) Prz-2 and (C) Prz-3

Fig. 1 cd.

B



C



kalizowanych w pobliżu punktów badań z 1993 roku. Z otworów wiertniczych pobrano próbki odpadów powęglowych i elektrownianych, które zabezpieczono przed utratą wilgotności naturalnej.

W pracy przeprowadzono badania roztworów porowych wydzielanych z pobranych próbek przy użyciu ultrawirówki Beckman Coulter, a pierwiastki oznaczono metodą ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX™, model ELAN® DRC-e). Wyniki

poddano symulacji hydrogeochemicznej przy użyciu komputerowego programu hydrogeochemicznego USGS/PHREEQC Interactive v.2.15.0. Do bazy danych wprowadzono w celu porównania również wyniki archiwalnych badań roztworów porowych odpadów elektrownianych z tego składowiska z 1993 r., omówione we wcześniejszych publikacjach (Twardowska, Szczepańska, 2002, 2004).

WYNIKI I Dyskusja

Przykrycie warstwy ok. 15-letnich odpadów elektrowniowych świeżo wytworzonymi odpadami powęglowymi oraz przemiany wietrzeniowe tych odpadów spowodowały drastyczne zmiany hydrogeochemiczne w warstwie popiołów zasilanej przez wycieki z odpadów powęglowych (fig. 1). Roztwory porowe dopływające do warstwy popiołów, generowane w odpadach górniczych, charakteryzowały się niewysoką mineralizacją, typu $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ i znikomym zasoleniem chlorkowym. Skład chemiczny roztworów porowych oraz zmiany mineralizacji w profilu pionowym przykrywającej warstwy odpadów powęglowych wskazują na to, że odpady w tej warstwie po upływie 13 lat są materiałem już zwietrzałym, o czym świadczą: praktyczny brak chlorków i niska mineralizacja roztworów porowych, a także podatnym na zakwaszenie, na co wskazuje stosunkowo niska wartość $\text{pH} = 5,99$ roztworu w warstwie przypowierzchniowej. Równocześnie jest to materiał o znacznym potencjale neutralizacyjnym, co potwierdza zarówno skład roztworów porowych, jak również wartość $\text{pH} = 7,85$ w stropowej części warstwy odpadów elektrowniowych.

Dopływ wód infiltracyjnych z przykrywającej warstwy odpadów górnictwa węglowego spowodował głębokie zmiany warunków hydrogeochemicznych w warstwie popiołów, które przed przykryciem odpadami powęglowymi wykazywały zaawansowany proces zakwaszenia (Twardowska, Szczepańska, 2002, 2004). Obecny charakter hydrogeochemiczny roztworów porowych popiołów, w tym wzrost odczynu z kwaśnego ($\text{pH} 4,29\text{--}5,04$) do zasadowego ($\text{pH} 8,28\text{--}9,28$), wskazuje na wpływ wycieków ze świeżych odpadów górniczych. Zmiany warunków równowagi roztworów porowych w odpadach górniczych i popiołach względem poszczególnych faz mineralnych w zależności od pH przedstawiono na figurze 2 (na przykładzie profilu Prz-1).

Aktualnie roztwory porowe w warstwie odpadów górniczych wykazują brak równowagi chemicznej z większością faz węglanowych, podczas gdy roztwory porowe w warstwie popiołów są w stanie przesycenia wobec wszystkich głównych faz węglanowych, wykazują natomiast brak nasycenia wobec węglanów metali śladowych (fig. 2A). Stan braku nasycenia w roztworach porowych popiołów, z tendencją do obniżania się z głębokością, wykazuje większość faz wodorotlenkowych i tlenkowych. W warstwie odpadów powęglowych,

stan nierównowagi jest głębszy wobec wszystkich faz z wyjątkiem tlenku glinu (fig. 2B).

W obydwu warstwach obserwuje się stan przesycenia wobec barytu, i podobny poziom nienasycenia roztworu wobec pozostałych faz siarczanowych. Wobec faz glinowych, wzrasta on wraz ze wzrostem pH w warstwie popiołów z wyjątkiem ettringitu, który wykazuje wzrost stabilności wraz ze wzrostem pH , co powoduje między innymi intensywne wytrącanie się tej fazy wtórnej w początkowej fazie składowania popiołów (fig. 2C).

Roztwory porowe w warstwie popiołów wykazują stan przesycenia również wobec faz krzemianowych magnezu i cynku oraz stan równowagi lub zbliżony do niego wobec wszystkich faz krzemianowych, poza krzemionką amorficzną, a stan nienasycenia wobec faz krzemianowych wapnia, podczas gdy w przykrywającej warstwie odpadów powęglowych stan nienasycenia wobec krzemianów pogłębia się w kierunku powierzchni, gdzie pojawia się zakwaszenie. Wskaźnik nasycenia wobec krzemionki amorficznej w obydwu warstwach świadczy o słabej tendencji do rozpuszczania się tej fazy w całym obserwowanym zakresie pH (fig. 2D).

Roztwory porowe w warstwie popiołów wykazują przesycenie wobec większości faz glinokrzemianowych, zarówno pierwotnych (np. muskowit, albit, skalenie potasowe), jak i wtórnych minerałów ilastych (kaolinit, illit), a więc tendencję do ich wytrącania się. Wyjątek stanowią glinokrzemiany wapniowe i mullit, niestabilne wobec roztworów porowych (fig. 2E).

W obydwu warstwach w całym obserwowanym zakresie pH , stwierdzono też uwalnianie się do wód porowych makroskładników i pierwiastków śladowych w ilościach przekraczających wartości graniczne dla wód podziemnych o dobrym stanie chemicznym (Rozporządzenie, 2008), szczególnie intensywne przy ekstremalnych wartościach pH (tab. 1).

Porównanie zaawansowania procesów wietrzeniowych w przykrywającej warstwie odpadów górniczych i w warstwie popiołów wskazuje, że procesy te są znacznie wolniejsze w warstwie popiołów, a więc stan przemian w tej warstwie spowodowany czynnikami zewnętrznymi jest znacznie przesunięty w czasie.

Fig. 2. Zmiany warunków równowagi roztworów porowych w warstwach odpadów górniczych i elektrowniowych (profil Prz-1) wobec głównych faz mineralnych w zależności od pH roztworu porowego

A – fazy węglanowe; B – fazy wodorotlenkowe i tlenki; C – fazy siarczanowe; D – fazy krzemianowe; E – fazy glinokrzemianowe. Na rysunkach wartości wskaźników nasycenia SI są uszeregowane wg. wzrastających wartości pH , bez podziału na warstwy.

Alterations of equilibria conditions in pore solutions in the layers of mining wastes and coal ash (profile Prz-1) with respect to the major mineral phases vs pH values of the pore solutions

A – carbonate phases; B – hydroxy and oxide phases; C – sulfate phases; D – silicate phases; E – aluminosilicate phases. In figures stability indices are aligned according to the ascending pH values, without division between the layers).

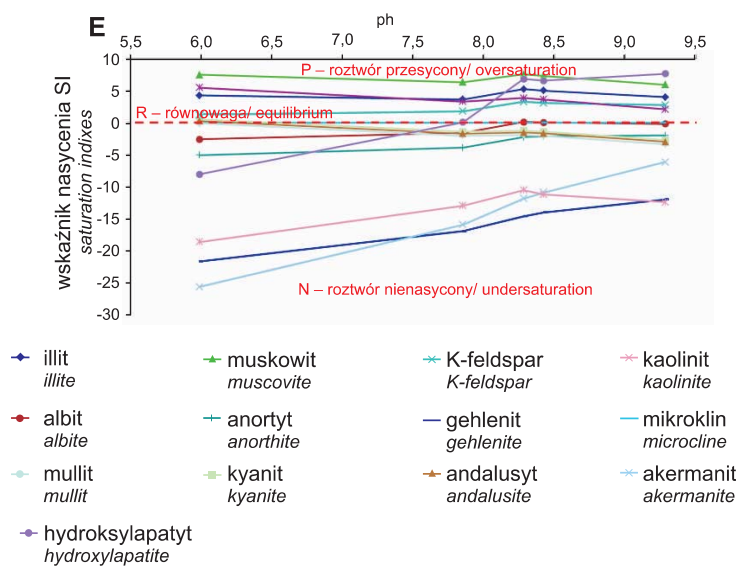
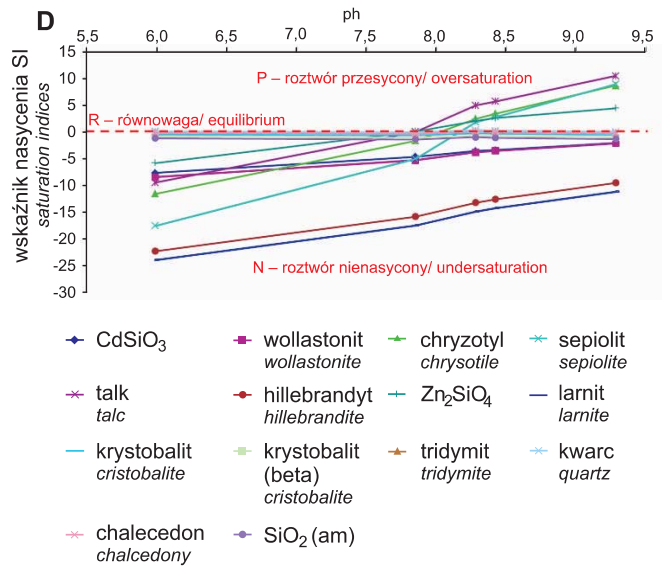
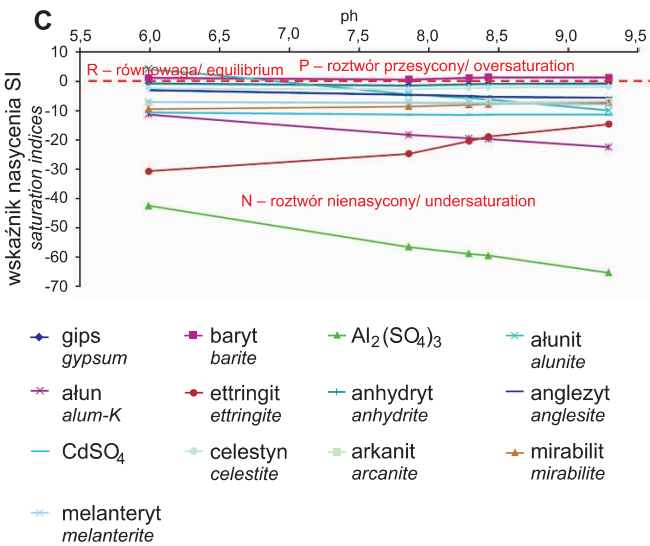
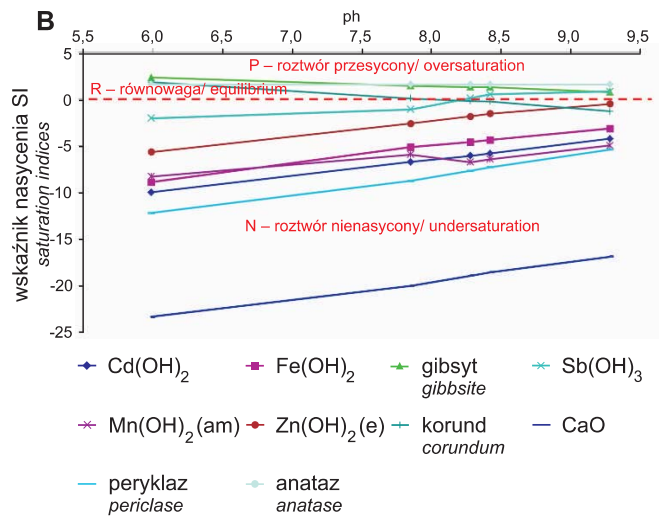
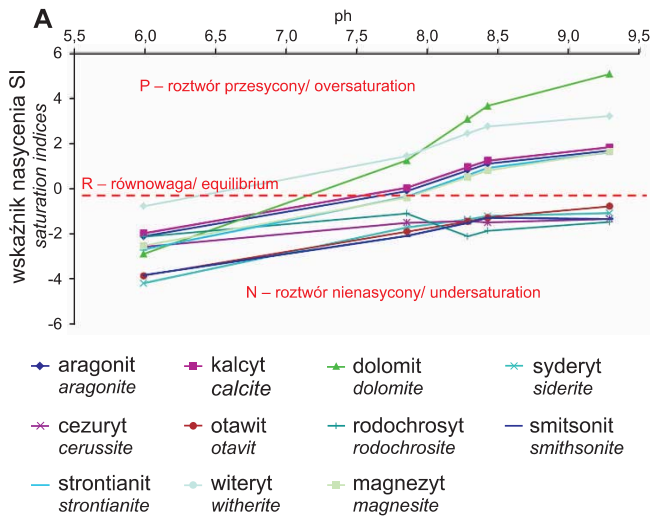


Tabela 1

Przekroczenia wartości granicznych w wodach podziemnych III klasy jakości (o dobrym stanie chemicznym) zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (2008) w wodach porowych odpadów elektrowniowych w profilach Prz-1, Prz-2 i Prz-3 składowiska Przechlebie

Exceeding limit values for ground water of the IIIrd quality class (of good chemical status) according to the Ordinance of the Ministry of Environment (2008) in pore solutions of coal ash along the profiles Prz-1, Prz-2 and Prz-3 of the Przechlebie impoundment

Profil, głębokość	Prz-2 3,0 m	Prz-2 4,0 m	Prz-2 5,0 m	Prz-2 2,0 m	Prz-3 4,0 m	Prz-3 5,0 m	Prz-1 5,0 m	Pz-2 1,0 m	Prz-1 4,0 m	Prz-3 3,0 m	Prz-1 3,0 m	
pH	11,31	11,04	11,04	10,50	9,35	9,34	9,28	8,59	8,42	8,37	8,28	
Wartości graniczne III klasa	stężenia w wodach porowych odpadów elektrowniowych [mg/L]											
Ca	200	242,60	144,40	97,20	185,20	454,60	479,40	137,40	188,60	123,50	270,90	95,08
Mg	100	2,30	1,84	0,36	8,88	64,52	77,50	156,40	122,20	83,90	186,10	61,80
Na	200	145,60	53,60	35,00	97,00	485,00	176,90	26,88	308,80	17,80	1077,00	14,42
K	15	114,60	107,60	98,80	80,06	128,60	116,60	36,80	48,90	29,08	77,90	30,60
Fe	5	0,017	0,024	0,014	0,009	0,014	0,020	0,010	0,026	0,015	0,013	0,014
Mn	1	0,0002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0007	0,0011	0,0025	0,0024	0,0020	0,0005	0,0015
B	1	5,26	4,46	3,34	4,46	6,22	9,60	13,36	2,38	2,92	1,21	1,34
Zn	1	0,0272	0,0173	0,0140	0,0248	0,0390	0,0310	0,0593	0,0634	0,0387	0,0520	0,0319
Ba	0,7	0,192	0,176	0,220	0,138	0,116	0,152	0,120	0,100	0,160	0,080	0,120
Al	0,2	3,3980	4,6400	5,8900	2,4520	1,0240	2,1000	0,2460	0,1160	0,1130	0,0400	0,0864
Cd	0,005	0,00016	0,00015	0,00013	0,00018	0,00021	0,00024	0,00024	0,00021	0,00026	0,00010	0,00026
Pb	0,1	0,00005	0,00008	0,00008	0,00006	0,00017	0,00022	0,00123	0,00104	0,00070	0,00040	0,00008
Mo	0,02	0,07570	0,06420	0,05210	0,08270	0,10200	0,08960	0,07540	0,02240	0,01890	0,00969	0,01360
Ni	0,02	0,00040	0,00065	0,00035	0,00119	0,00073	0,00071	0,00075	0,00168	0,00118	0,00106	0,00161
Cu	0,2	0,00119	0,00195	0,00145	0,00340	0,00218	0,00143	0,00222	0,00510	0,00339	0,00521	0,00487
Ag	0,1	0,00599	0,00210	0,00111	0,00987	0,00292	0,00314	0,00011	0,00103	0,00159	0,00059	0,00133
Cr	0,05	0,0700	0,0480	0,0320	0,0570	0,0332	0,0630	0,0346	0,0049	0,0200	0,0028	0,0110
Be	0,1	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
V	0,5	0,2140	0,2550	0,3290	0,1700	0,0283	0,0416	0,0900	0,0412	0,0960	0,0766	0,1380
Ti	0,1	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Sb	0,005	0,0142	0,0210	0,0130	0,0317	0,0107	0,0240	0,0661	0,0122	0,0312	0,0068	0,0124
As	0,02	0,0120	0,0157	0,0123	0,0252	0,0132	0,0181	0,0958	0,0411	0,1150	0,0700	0,1060
Tl	0,02	0,00010	0,00010	0,00006	0,00016	0,00020	0,00016	0,00040	0,00038	0,00050	0,00057	0,00038
Se	0,01	0,0180	0,0180	0,0160	0,0220	0,0160	0,0110	0,0640	0,0140	0,0320	0,0120	0,0082
Co	0,2	0,00025	0,00016	0,00006	0,00026	0,00030	0,00030	0,00030	0,00038	0,00027	0,00035	0,00029
Hg	0,001	0,0014	0,0022	0,0016	0,0025	0,0012	0,0022	0,0070	0,0005	0,0029	0,0002	0,006

Uwaga: Stężenia w roztworach porowych odpadów elektrowniowych są uszeregowane według wartości pH. Stężenia przekraczające wartości graniczne są zaznaczone wytłuszczonym drukiem

Remark: Concentrations in pore solutions of coal ash are aligned in accordance with ascending pH values. Concentrations exceeding limit values are marked with bold print

PODSUMOWANIE

Przykrycie warstwy odpadów elektrowniowych, znajdujących się na etapie III procesów wietrzeniowych (zakwaszania), świeżymi odpadami górnymi o odczynie zasadowym

i zasilanie ich wodami infiltracyjnymi z nadległej warstwy odpadów górniczych spowodowały ponowną alkalizację materiału i powrót stanu procesów równowagowych do eta-

pu II (rozpuszczania się), a nawet etapu I (wymiwania). Należy przypuszczać, że skutki zaznaczającego się zakwaszenia warstwy odpadów powęglowych uwidoczną się w warstwie popiołów znacznie później, ale też ich intensywność, z uwagi na wystąpienie zewnętrznego czynnika zakwaszającego (kwaśnych wód infiltracyjnych), może być

znacznie większa niż obserwowana w układzie naturalnym rozwoju etapu III procesów wietrzeniowych.

Pracę wykonano w ramach tematu statutowego IPIŚ_PAN 8/2009. Badania laboratoryjne sfinansowano w ramach badań statutowych nr 11.11.140.026 KHGI AGH.

LITERATURA

- FITZGERALD T., 2009 — Current issues in the regulation of coal ash, 1–25. *W*: 2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4–7, 2009, Lexington, KY, USA.
- PETRIC L.F., WHITE R.A., KLINK M.J., SOMERSET V.S., BURGERS C.L., FEY M.V., 2003 — Utilization of South African fly ash to treat acid coal mine drainage, and production of high quality zeolites from the residual solids, **61**:1–26. *W*: 2003 International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Lexington, KY, USA.
- RAICHEL A., RAICHEL S., NACHUMI A., ORGYR TECHNOLOGIES LTD., 2006 — Use of coal ash for the safe disposal of mineral waste. Patent Cooperation Treaty Application, pat.no.WO06035427.
- ROZPORZĄDZENIE, 2008 — Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. DzU 2008.143.896 z dnia 6 sierpnia 2008 r.
- SURENDER D., PETRIC L., 2005 — Development of a co-disposal protocol for the neutralization and amelioration of acid mine drainage with fly ash, 1–13. *W*: 2005 World of Coal Ash (WOCA) Conference, April 11–15, 2005, Lexington, KY, USA.
- TWARDOWSKA I., SZCZEPAŃSKA J., 2002 — Solid waste: terminological and long-term environmental risk assessment problems exemplified in a power plant fly ash study. *Sci.Total Environ.*, **285**, 1–3: 29–51.
- TWARDOWSKA I., SZCZEPAŃSKA J., 2004 — Coal combustion waste, 319–385, w: Solid waste: assessment, monitoring and remediation (Twardowska I., Allen H.E., Kettrup A.A.F., Lacy W.J. (red.)). *Waste Manag. Ser.*, 4, Elsevier, Amsterdam.
- TWARDOWSKA I., STEFANIAK S., SZCZEPAŃSKA J., 2004 — High-volume mining waste disposal, 865–909, w: Solid waste: assessment, monitoring and remediation (red. I. Twardowska i in.). *Waste Manag. Ser.*, 4, Elsevier, Amsterdam.

SUMMARY

Covering the coal ash layer undergoing stage III of weathering (acidification) with freshly extracted sulfidic coal mining wastes and infiltration from this cover, resulted in the reiteration of coal ash alkalization and recurrence of a state of equilibrium processes to the phase II (dissolution), and even to the phase I (wash-out). Presumably, the effects of

a clearly marked further acidification of the coal mining waste layer will appear in the coal ash much later, but the process intensity due to occurrence of an external source of acidification (acid rock drainage – ARD) might be considerably stronger than that observed at the natural development of the phase III of weathering processes in coal ash system.

