



# Wymywanie wybranych metali z węgla i odpadów wydobywczych w kwaśnych warunkach środowiska

Beata Kłojzy-Karczmarczyk

Janusz Mazurek

09-12.10.2022, Zakopane

XXXV  
Jubileuszowa

[www.min-pan.krakow.pl/se](http://www.min-pan.krakow.pl/se)

## Konferencja

z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych  
i energii w gospodarce krajowej



- Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2019. **Wymywalność rtęci z węgli kamiennych i odpadów wydobywczych**. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN Nr 108, s. 141–154, DOI: 10.24425/znigsme.2019.128671.
- Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2021 - **The leaching of mercury from hard coal and extractive waste in the acidic medium**. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management, 37 (2), s. 163 – 178, DOI: 10.24425/gsm.2021.137567.
- Kłojzy-Karczmarczyk, B., Mazurek, J. i Paw K., 2016. **Możliwości zagospodarowania kruszyw i odpadów wydobywczych górnictwa węgla kamiennego ZG Janina w procesach rekultywacji wyrobisk odkrywkowych**. Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management, 32 (3), s. 111–134, DOI 10.1515/gospo-2016-0030.
- Badania i analizy własne w ramach prac statutowych Instytutu.



- Przeprowadzona w roku 2021 **analiza wielkości wymywania rtęci w różnych warunkach środowiska** wykazała zmienność tej wielkości w zależności od warunków.
- Obserwuje się generalnie, **2-krotne zwiększenie wymywalności / wymywania rtęci** z próbek węgla i próbek odpadów wydobywczych (skała płonna, muły węglowe) **w warunkach kwaśnych**.
- Podstawowe znaczenie dla procesu wymywania rtęci mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek, ich skład granulometryczny oraz **dodatkowo warunki pH wymywania**. Jednak największy wpływ na zwiększenie wymywalności rtęci z analizowanego materiału odpadowego ma **czas sezonowania materiału i procesy wietrzeniowe** a zwiększenie wymywalności jest w takim przypadku 3-6 krotne.



- Wielkość wmywania metali z materiału odpadowego ma znaczenie w procesie poszukiwania **nowych metod zagospodarowania odpadów**.
- Określono wielkość wmywania metali: **As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn** z węgla kamiennych oraz z produktów ubocznych wydobywania węgla, często kwalifikowanych do odpadów wydobywczych.
- Do badań wybrano **6 próbek węgla kamiennych** oraz **10 próbek odpadów wydobywczych o kodzie 01 04 12 i 01 04 81**.
- Badania prowadzono w różnych **warunkach pH środowiska** (warunki kwaśne i obojętne).
- Nie prowadzono analizy petrograficznej i mineralogicznej próbek. Nie prowadzono badań zawartości całkowitej metali.



## Wymywanie: warunki obojętne i kwaśne

**Węgiel kamienny** z wybranych pokładów GZW – **6 próbek**.

**Odpady wydobywcze** górnictwa węgla kamiennego,

bezpośrednio z produkcji (**odpady świeże**) - łącznie **10 próbek** :

- kruszywa (skała płonna): przygotowano 6 prób, wydzielono po dwie frakcje ziarnowe <6 mm oraz 80-120 mm;
- muły węgla kamiennego (**4 próbki**).

Uzyskane wartości potwierdzają wcześniejsze wnioski uzyskane w pracy autorów z roku z lat 2013 – 2021



- **Wymywalność w warunkach bliskich obojętnym** (medium ługujące to woda dejonizowana, test 1:10), wymywanie wykonano zgodnie z zasadami normy PN EN 12457/1-4 *Characterisation of waste – Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*; warunki odpowiadają początkowym etapom składowania odpadów skał karbońskich;
- **Wymywalność w warunkach kwaśnych** (medium ługujące to rozwór zakwaszony kwasem octowym, test 1:20), wymywanie wykonano zgodnie z zasadami metody TCLP *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*; warunki odpowiadają składowaniu odpadów skał karbońskich po wielu latach funkcjonowania obiektu.

Prowadzono ekstrakcję jednostopniową.



# Metodyka badań, parametry metody

7 / 14

Parametr	Wymywanie w środowisku obojętnym (warunki statyczne)	Wymywanie w środowisku kwaśnym (warunki statyczne)
Podstawowe założenia	Metoda PN-EN 12457/1-4	Metoda TCLP
Masa próbki	90 gram	100 gram
Uziarnienie materiału	<10 mm	< 9,5 mm
Stosunek L/S (liquid/solid)	10/1 (1:10 test)	20/1 (1:20 test)
Ciecz wymywająca	Woda dejonizowana pH 7	Roztwór kwasu octowego o pH około 3
Sposób wytrząsania	Wytrząsarka laboratoryjna	Wytrząsarka laboratoryjna
Czas wytrząsania	24 h ± 0,5	18 h ± 2
Rodzaj filtru	Filtr membranowy Ø porów 0,45 µm	Filtr membranowy Ø porów 0,45 µm
Oznaczenia zawartości Hg	Spektrometr absorpcji atomowej AMA 254	Spektrometr absorpcji atomowej AMA 254

Metodyka została dostosowana do możliwości laboratoryjnych IGSMiE PAN  
Oznaczenie Cr, Cd, Cu, Pb, Zn, As: metoda ICP OES



# Wielkość wmywania [mg/kg]

8 / 14

<b>Chrom</b>		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,016	0,096
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	0,03	0,208
	Skala płonna 80-120 mm	3	0,021	0,103
	Muły węglowe	4	0,012	0,147
Odpady wydobywcze ogółem		10	0,019	0,138

<b>Kadm</b>		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	<0,001	<0,002
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	<0,001	<0,002
	Skala płonna 80-120 mm	3	<0,001	<0,002
	Muły węglowe	4	<0,001	<0,002
Odpady wydobywcze ogółem		10	<0,001	<0,002





# Wielkość wmywania [mg/kg]

9 / 14

## Miedź

		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,015	2,344
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skąła płonna <6 mm	3	0,242	2,420
	Skąła płonna 80-120 mm	3	0,015	0,447
	Muły węglowe	4	0,015	0,064
Odpady wydobywcze ogółem		10	0,072	1,319

## Ołów

		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,006	0,420
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skąła płonna <6 mm	3	0,037	0,426
	Skąła płonna 80-120 mm	3	0,006	0,012
	Muły węglowe	4	0,006	0,022
Odpady wydobywcze ogółem		10	0,014	0,220



# Wielkość wmywania [mg/kg]

10 / 14

## Cynk

		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,443	9,134
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	3,410	13,800
	Skala płonna 80-120 mm	3	0,267	2,000
	Muły węglowe	4	0,300	8,250
Odpady wydobywcze ogółem		10	1,105	8,296

## Arsen

		Ilość próbek	Wielkość wmywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,121	0,426
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	0,144	0,393
	Skala płonna 80-120 mm	3	0,063	0,162
	Muły węglowe	4	0,103	0,455
Odpady wydobywcze ogółem		10	0,108	0,359



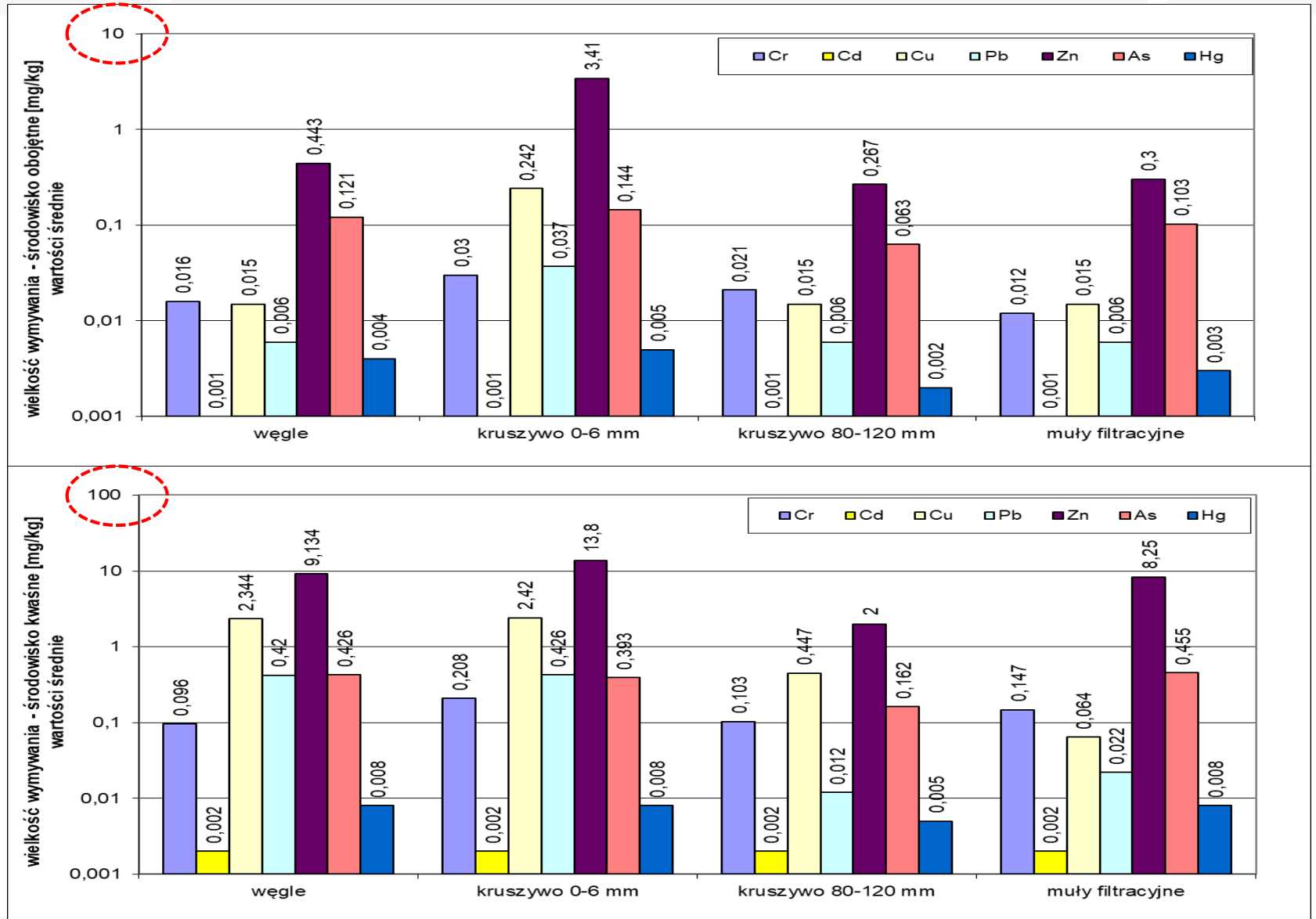
# Wielkość wymywania [mg/kg]

11 / 14

Rtęć		Ilość próbek	Wielkość wymywania [mg/kg]	
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,3 - 7,7)	1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,8 - 3,1)
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	0,004	0,008
Odpady wydobywcze (z bezpośredniej produkcji)	Skąła płonna <6 mm	3	0,005	0,008
	Skąła płonna 80-120 mm	3	0,002	0,005
	Muły węglowe	4	0,003	0,008
Odpady wydobywcze ogółem		10	0,003	0,007



# Zestawienie wyników





- Wielkość wmywania metali z analizowanych próbek jest zróżnicowana w zależności od zastosowanego medium ługującego i charakteru próbek.
- W wodzie destylowanej wmywalność badanych metali jest **bardzo niska**, często poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej.
- W warunkach kwaśnych wmywalność **wzrasta wyraźnie** dla większości badanych metali.

W takich warunkach wielkość wmywania we wszystkich rodzajach próbek dla wszystkich metali zwiększa się znacząco, **średnio około 1,2-9 razy**, a w niektórych przypadkach nawet do 16-18 razy (Pb - Cu).

- Wyjątek stanowi kadm. Dla kadmu wmywanie oznaczone w warunkach **kwaśnych** jest niższe od granicy oznaczalności metody **bez względu na rodzaj próbki**.



- Znaczące zwiększenie wymywania w środowisku kwaśnym obserwujemy dla ołowiu (do średniej wartości 0,22 mg/kg s.m.), cynku (średnio 8,30 mg/kg s.m), arsenu (średnio 0,36 mg/kg s.m.), chromu (0,14 mg/kg s.m.) oraz miedzi (1,32 mg/kg s.m.).
- Z wykonanych badań wynika, że podstawowe znaczenie dla procesu wymywania metali z węgla i materiału odpadowego mają: rodzaj próbek, ich skład granulometryczny oraz szczególnie poziom pH roztworu. W środowisku kwaśnym, symulowanym przez obniżenie pH roztworu, generalnie odnotowano znaczący wzrost poziomu wymywania większości metali.
- Obecne wyniki badań potwierdzają wcześniejsze wnioski uzyskane w pracach autorów, **w szczególności dotyczy to rtęci.**

# Dziękuję za uwagę!



Beata Kłojzy-Karczmarczyk  
[beatakk@min-pan.krakow.pl](mailto:beatakk@min-pan.krakow.pl)

Pracownia Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN