



Przegląd metod badawczych zawartości
rtęci w odpadach wydobywczych
w odniesieniu do planowanych kierunków
ich zagospodarowania

Beata Klojzy-Karczmarczyk

Janusz Mazurek

20-23.10.2024, Zakopane

XXXVII Konferencja

z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych
i energii w gospodarce krajowej

www.min-pan.krakow.pl/se



Odpady wydobywcze obejmują odpady pochodzące z robót górniczych i przygotowawczych oraz odpady przeróbcze.

Odpady wydobywcze:

- odpady składowane (hałdy, składowiska): **kod 01 01 02, 01 04 12**; odpady przeobrażone w wyniku wietrzenia fizycznego i chemicznego, długi czas sezonowania
- odpady pochodzące bezpośrednio z produkcji: **kod 01 01 02, 01 04 12**;
materiał do produkcji kruszywa (skała płonna): produkt, surowiec, różne frakcje ziarnowe, odpady nieprzeobrażone
- muły węglowe węgla kamiennego: **kod 01 04 12, 01 04 81**; odpady drobnoziarniste o średnicy ziaren < 1 mm



Uznanie przedmiotu lub substancji za produkt uboczny:

Art. 10. Przedmiot lub substancję powstające w wyniku procesu produkcyjnego, którego podstawowym celem nie jest ich produkcja, uznaje się za produkt uboczny niebędący odpadem, **jeżeli łącznie są spełnione następujące warunki:**

- 1) dalsze wykorzystywanie przedmiotu lub substancji jest pewne;
- 2) przedmiot lub substancja mogą być wykorzystywane bezpośrednio bez dalszego przetwarzania, innego niż normalna praktyka przemysłowa;
- 3) przedmiot lub substancja są produkowane jako integralna część procesu produkcyjnego;
- 4) przedmiot lub substancja spełniają wszystkie istotne wymagania, w tym prawne, w zakresie produktu, ochrony środowiska oraz życia i zdrowia ludzi, dla określonego wykorzystania danego przedmiotu lub danej substancji i wykorzystanie takie nie doprowadzi do ogólnych negatywnych oddziaływań na środowisko, życie lub zdrowie ludzi;
- 5) przedmiot lub substancja spełniają szczegółowe warunki uznania danego przedmiotu lub danej substancji za produkt uboczny, jeżeli zostały one określone w przepisach prawa Unii Europejskiej albo w przepisach wydanych na podstawie art. 11 ust. 6.

Utrata statusu odpadów:

Art. 14. Określone rodzaje odpadów przestają być odpadami, jeżeli na skutek poddania ich recyklingowi lub innemu odzyskowi **spełniają łącznie warunki:**

- 1) przedmiot lub substancja będą wykorzystane do konkretnych celów,
- 2) istnieje rynek takich materiałów lub popyt na nie,
- 3) materiał spełnia wymagania techniczne dla zastosowania do konkretnych celów oraz wymagania określone w odpowiednich przepisach, zastosowanie materiału nie prowadzi do negatywnych skutków dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska.



Zagospodarowanie odpadów wydobywczych

4 /12

- Produkcja kruszyw na bazie skały płonnej, **jako surowców/produktów**, do utwardzania terenów pod budowę dróg, zbiorników technologicznych, umocnień przeciwpowodziowych oraz do wypełniania rekultywowanych wyrobisk odkrywkowych;
- Zastosowanie, **jako odpadów**, do bezpiecznej rekultywacji wyrobisk odkrywkowych, składowisk odpadów oraz w celach budowlanych (drogi, zbiorniki, umocnienia wałów);
- Budowa warstw uszczelniających składowiska odpadów lub inne obiekty na bazie mułów węglowych o niskim współczynniku filtracji;
- Wykorzystanie mułów węglowych w celach energetycznych (ciepło spalania 9.4–12.0 MJ/kg).



Zgodność badań laboratoryjnych z wytycznymi odpowiednich aktów prawnych

5 / 12

1) Testowanie jakości materiału odpadowego:

Analiza jakości odpadów w odniesieniu do wymagań stawianych odpadom wydobywczym obojętnym:

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 lipca 2011 r. w sprawie kryteriów zaliczania odpadów wydobywczych do odpadów obojętnych (Dz.U. z 2011r. nr 175, poz. 1048). Zawartość **siarki** oraz **As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V i Zn**.

2) Testowanie potencjalnego oddziaływania na środowisko:

Analiza wymywalności w odniesieniu do wymagań stawianych poszczególnym rodzajom odpadów:

- ❖ Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach. Wyniki oznaczeń analitycznych **eluatu podawane są w mg/dm³**; przeliczanie uzyskanych wyników na uwalnianą ilość składnika zanieczyszczającego w odniesieniu do suchej masy próbki określa **wielkość wymywania w mg/kg suchej masy** próbki analizowanego odpadu. Zawartość **siarki, chlorków, fluorków** oraz **Al, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Hg**.
- ❖ Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych [Dz.U. z 2019r. poz. 2148], przekroczenie wartości granicznych dla III klasy jakości wód podziemnych.



- Zawartość rtęci w **formie całkowitej**, niezależnie od formy jej występowania (związki nieorganiczne i organiczne łącznie)
- Zawartość rtęci w **formie wymywalnej** i udział form rozpuszczalnych w całkowitej zawartości: **poziom wymycia**;
- Badania wielkości wymywalności, a tym samym wielkości wymywania z materiału odpadowego metodą statyczną z zastosowaniem klasycznego **testu wymywalności 1:10**.
Badania wymywalności:
 - ❖ **Polska Norma PN-EN 12457/1-4** : *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).*
 - ❖ **Polska Norma 97/Z-15009**;
- Metoda TCLP: US EPA Test Method 1311: **Toxicity Characteristic Leaching Procedure**, part of *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)*, 1992.



Wymywanie zanieczyszczeń z odpadów

7 / 12

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	100
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

*Metoda PN-EN 12457/1-4: *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).*

**Metoda TCLP: US EPA Test Method 1311: *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846), 1992.



Stosowane metody (techniki) analityczne dla oznaczania rtęci

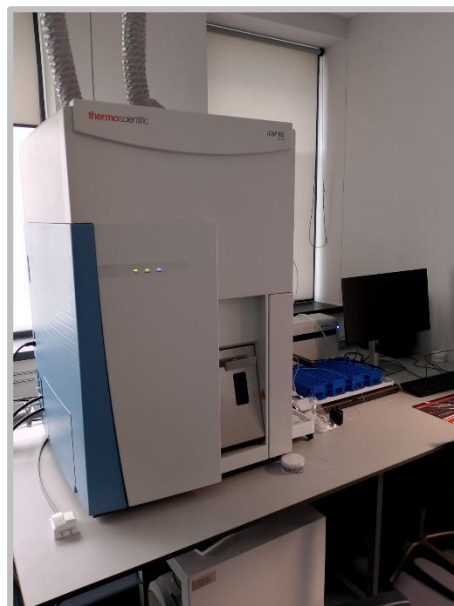
8 / 12

Spektrometria emisyjna oraz spektrometria masowa z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (spektrometry ICP OES oraz ICP MS)



Fot. J. Mazurek

Spektrometr emisyjny
z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
ICP-OES Optima 7000 DV
Perkin Elmer



Fot. B. Kłojzy-Karczmarczyk

Spektrometr masowy
z plazmą wzbudzaną indukcyjnie
ICP-MS iCAP RQ
Thermo Scientific

Granica oznaczalności LOQ:
próbki stałe: 0,1 mg/kg
próbki ciekłe: 0,0001 mg/dm³



Fot. J. Mazurek

Mineralizator mikrofalowy
Multiwave 3000 Anton Paar



Stosowane metody (techniki) analityczne dla oznaczania rtęci

9 / 12

Atomowa spektroskopia absorpcyjna ASA z techniką amalgamacji z wewnętrzną mineralizacją próbek (spektrometry AMA 254 oraz DMA 80)

Granica oznaczalności LOQ:

próbki stałe: 0,0005 mg/kg

próbki ciekłe: 0,0005 mg/dm³

Granica wykrywalności LOD:

próbki stałe: 0,00015 mg/kg

próbki ciekłe: 0,00015 mg/dm³



Fot. J. Mazurek

Spektrometr absorpcji atomowej
analizator rtęci AMA 254 ALTEC



Fot. B. Kłojzy-Karczmarczyk

Spektrometr absorpcji atomowej
analizator rtęci DMA 80 MILESTONE



Rtęć – zawartość całkowita [mg/kg s.m.]

10 / 12

Lp	Opis próbki	AMA 254	DMA 80	ICP MS
		zawartość całkowita mg/kg s.m.		
1	odpad 1 (kruszywo)	0,2504	0,2237	0,18
2	odpad 2 (kruszywo)	0,0725	0,0789	<0,1
3	odpad 3 (kruszywo)	0,1385	0,1328	0,12
4	muły węglowe 1	0,0517	0,0487	<0,1
5	muły węglowe 2	0,0540	0,0518	<0,1
6	muły węglowe 3	0,0498	0,0515	<0,1
7	węgle GZW 1	0,0139	0,0118	<0,1
8	węgle GZW 2	0,0599	0,0564	<0,1
9	węgle GZW 3	0,0475	0,0430	<0,1

- Wykonane badania wskazują na wyraźne różnice w uzyskanych wynikach oznaczania rtęci w zależności od zastosowanej metody analitycznej. Zdecydowanie najwyższe stężenia rtęci uzyskano za pomocą metody AAS, gdzie rozkład próbki przebiega wewnątrz aparatu co znacząco ogranicza straty pierwiastka na etapie jej mineralizacji. Różnice pomiędzy oznaczeniami z zastosowaniem **AMA 254 oraz DMA na poziomie 4 - 10 %**.
- Oznaczana zawartość całkowita rtęci metodą **ICP MS jest niższa o 15 - 40%** od zawartości rtęci oznaczanej metodą AAS, często przyjmuje wartości poniżej wyznaczonej dla metody ICP MS granicy oznaczalności (<0,1 mg/kg s.m.).



Rtęć – wymywalność [mg/dm³]

11 / 12

Lp	Opis próbki	AMA 254	DMA 80	ICP MS
		Wymywalność [mg/dm ³]		
1	odpad 1 (kruszywo)	0,0006	<0,0001	<0,0001
2	odpad 2 (kruszywo)	0,0003	0,0002	<0,0001
3	odpad 3 (kruszywo)	0,0004	0,0001	<0,0001
4	muły węglowe 1	<0,0001	<0,0001	<0,0001
5	muły węglowe 2	0,0002	0,0003	<0,0001
6	muły węglowe 3	<0,0001	<0,0001	<0,0001
7	węgle GZW 1	<0,0001	0,0009	<0,0001
8	węgle GZW 2	0,0002	0,0004	<0,0001
9	węgle GZW 3	<0,0001	0,0003	<0,0001

- Rtęć w próbkach z procesów wymywania oznaczona **metodą ICP MS** kształtuje się poniżej wyznaczonej granicy oznaczalności **<0,0001 mg/dm³**.
- Oznaczanie rtęci w roztworach z procesu wymywania tych samych próbek **metodą AAS** daje zawartości rtęci na poziomie od **< 0,0001 do 0,0009 mg/dm³**.



- **Rtęć jest pierwiastkiem naturalnie występującym** w węglach kamiennych i w konsekwencji w odpadach powstających w trakcie ich przeróbki. W procesie spalania węgla, rtęć jest uwalniana bezpośrednio do atmosfery i może rozprzestrzeniać się na znaczne odległości, zanieczyszczając środowisko. Natomiast odpady składowane na powierzchni, mogą stanowić dodatkowe ognisko zanieczyszczenia środowiska w efekcie procesu wymywania różnych pierwiastków. Czynnikiem zwiększającym intensywność tego procesu może być zakwaszenie środowiska w wyniku przemian fizykochemicznych zachodzących w masie odpadów.
- Istotne są zatem, badania zawartości rtęci **zarówno w formie całkowitej, jak i formie wymywalnej** w oparciu o testy wymywalności symulujące różne warunki środowiska. Każdorazowo metodyka badań powinna być dostosowana do oczekiwanego efektu z uwzględnieniem planowanego sposobu zagospodarowania materiału.
- Odrębnym zagadnieniem są **stosowane metody (techniki) analityczne dla oznaczania rtęci**. Można sądzić, że zastosowanie spektrometru AAS dedykowanego do oznaczania rtęci (AMA 254 ora DMA 80) zwiększa dokładność oznaczeń.

Dziękuję za uwagę!



Beata Kłojzy-Karczmarczyk
beatakk@min-pan.krakow.pl

Pracownia Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN