

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

KATEDRA HYDROGEOLOGII I GEOLOGII INŻYNIERSKIEJ

## OCENA EKOLOGICZNA

kruszywa z łupka przepalonego (frakcja 0-250 mm)  
z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda  
– produkcji SLAG RECYCLING

Autorzy:

Prof. dr hab. inż. Jadwiga Szczepańska-Plewa

Mgr inż. Wiesław Knap



Kraków, luty 2010 r.

# 1. Wprowadzenie

Przedmiotem oceny jest kruszywo z łupka przepalonego (frakcja 0–250 mm) z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda – produkcji Slag Recycling.

Analizy składu chemicznego kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda produkcji SLAG RECYCLING oraz wyciągu wodnego 1:10 wykonało akredytowane Laboratorium Hydrogeochemiczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska — Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050).

## 2. Skład chemiczny kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda

W celu ustalenia składu chemicznego badanego kruszywa wykonano mineralizację przy użyciu mineralizatora mikrofalowego (35 atm) firmy Perkin Elmer. Zawartości poszczególnych składników metalicznych oznaczono za pomocą spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS Elan 6100 firmy Perkin Elmer. Wyniki przeliczono na formy tlenkowe i przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1. Skład chemiczny kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu  
gmina Nowa Ruda  
Produkcji SLAG RECYCLING (frakcja 0-250 mm)**

Składnik	Udział %	Składnik	mg/kg
Na <sub>2</sub> O	0.1269	Na	942
Li <sub>2</sub> O	0.0063	Li	77.6
K <sub>2</sub> O	1.5950	K	13237
CaO	0.5375	Ca	3842
MgO	1.3355	Mg	8055
SO <sub>3</sub>	0.2145	S	858
BO <sub>2</sub>	0.0084	B	0.56
ZnO	0.0293	Zn	236
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2492	P	1088
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.3911	Al.	92065
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7643	Fe	26344
SiO <sub>2</sub>	74.5000	SiO <sub>2</sub>	
Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0684	Mn	396
SrO	0.0060	Sr	51
BaO	0.0585	Ba	524
SnO <sub>2</sub>	0.0001	Sn	29.3
TiO <sub>2</sub>	0.0001	Ti	1.02
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0008	As	9.2
SeO <sub>2</sub>	0.00071	Se	5.1
MoO <sub>3</sub>	0.00003	Mo	0.19
CrO <sub>3</sub>	0.02237	Cr	116
WO <sub>3</sub>	0.00003	W	0.21
CdO	0.00003	Cd	0.22
PbO	0.00411	Pb	38
CoO	0.00227	Co	18
NiO	0.00729	Ni	57
BeO	0.00108	Be	3.9
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01467	V	82
CuO	0.00579	Cu	46
Ag <sub>2</sub> O	0.00067	Ag	6.2
TiO <sub>2</sub>	0.00986	Ti	59
ZrO <sub>2</sub>	0.00143	Zr	10.6
HgO	0.00002	Hg	0.203
UO <sub>3</sub>	0.00039	U	3.3
RbO	0.01273	Rb	107.2
Suma	99.96	—	—

W składzie chemicznym kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda dominują: krzemionka (74.50%) i glin (17.39%). Mniejszą rolę odgrywają: żelazo, potas i magnez, których udziały są o rząd wielkości mniejsze w stosunku do zawartości składników dominujących. Pozostałe składniki – w tym metale ciężkie – występują w ilościach śladowych, z reguły poniżej 0.1%.

### **3. Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda**

Wyciąg wodny 1:10 kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda sporządzono zgodnie z normą PN-Z-15009:

- Pomiar odczynu pH, Eh i przewodności wykonano przyrządem Inno Lab Multi-Level 3 firmy WTW.
- Zawartości metali oznaczono za pomocą spektrometru masowego ICP-MS z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ELAN 6100 firmy Perkin Elmer (PN-EN ISO 17294-1:2007, PN-EN ISO 17294-2:2006).
- Oznaczenie chlorków wykonano metodą miareczkową (PN-EN ISO 9297:1).

Wyniki badań przedstawia tabela 2.

Oznaczone wartości stężeń poszczególnych wskaźników fizycznochemicznych w wyciągu wodnym (1:10) porównano z wartościami dopuszczalnymi podanymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 28.01.2009 r. zmieniającym rozporządzenie 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. Nr 27, poz. 69)

Wyciąg wodny z analizowanego kruszywa charakteryzują się wartościami poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wyraźnie niższymi od wartości podanych w Rozporządzeniu (Dz.U. 2009, Nr 27, poz. 69).

**Tabela 2. Porównanie wyników analizy chemicznej wyciągu wodnego (1:10) z próbki kruszywa z łupka przepalonego SLAG RECYCLING z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda z wartościami dopuszczalnymi wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 28.01.2009 r. zmieniającym rozporządzenie 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. Nr 27, poz. 69)**

Nazwa wskaźnika	Jednostka miary	Próbka „Hałda w Przygórzu” Frakcja 0-250 mm	Maksymalne dopuszczalne stężenie podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska Dz.U. z 2009 r., Nr 27, poz. 69
Odczyn	pH	6.57	6.5–9.0
Eh	mV	319	
Przewodnictwo	mS/cm	0.539	
Antymon	mg Sb/l	0.0096	0.3
Arsen	mg As/l	0.0033	0.1
Bar	mg Ba/l	0.052	2.0
Bor	mg B/l	0.06	1.0
Chlorki	mg Cl/l	4.5	1000.0
Chrom ogólny	mg Cr/l	0.0020	0.5
Cynk	mg Zn/l	0.047	2.0
Glin	mg Al/l	0.109	3.0
Kadm	mg Cd/l	0.00042	0.2
Magnez	mg Mg/l	4.85	
Mangan	mg Mn/l	0.034	
Miedź	mg Cu/l	0.0018	0.5
Nikiel	mg Ni/l	0.0024	0.5
Ołów	mg Pb/l	0.0007	0.5
Potas	mg K/l	4.86	80.0
Rtęć	mg Hg/l	0.0093	0.03
Selen	mg Se/l	0.028	1
Siarczany	mg SO <sub>4</sub> /l	205.4	500.0
Sód	mg Na/l	2.11	800.0
Wapń	mg Ca/l	82.50	
Żelazo ogólne	mg Fe/l	0.020	10.0

## **4. Ocena ekologiczna kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda**

Ze względu na sposób powstawania, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r., w sprawie „Katalogu odpadów”, odpady górnictwa węgla kamiennego (łupek przepalony) zdeponowane na Hałdzie w Przygórzu gmina Nowa Ruda zaliczają się do grupy 01 – odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalin, podgrupy 01.01 – odpady z wydobywania kopalin, rodzaju 01.01.02 – odpady z wydobywania kopalin innych niż rudy metali.

Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 kruszywa z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda spełnia wymagania dotyczące składu chemicznego ścieków wprowadzanych do wód lub do ziemi, określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z z 28.01.2009 r. zmieniającym rozporządzenie 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. Nr 27, poz. 69).

## **5. Podsumowanie**

Kruszywo z łupka przepalonego z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda produkcji SLAG RECYCLING (frakcja 0-250 mm) spełnia warunki pozwalające zakwalifikować je, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r. w sprawie „Katalogu odpadów” (Dz.U. Nr 112. poz. 1206) do: grupy 01 – odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalin, podgrupy 01.01 – odpady z wydobywania kopalin, rodzaju 01.01.02 – odpady z wydobywania kopalin innych niż rudy metali.

Odpady te nie są zaliczane do odpadów niebezpiecznych i figurują an liście odpadów przeznaczonych do odzysku w procesie odzysku R14 (Dz.U. z 2006 r., Nr 49, poz. 356).

Zgodnie z zał. 1 (Dz.U. z 2006 r., Nr 49, poz. 356) odpady o kodzie 01.01.02 mogą być stosowane do:

- wypełniania terenów niekorzystnie przekształconych (Lp. 1)
- utwardzania powierzchni terenów (Lp. 5)
- wykorzystania w podziemnych technikach górniczych (Lp. 6)
- budowy wałów, nasypów kolejowych i drogowych, podbudów dróg i autostrad (Lp. 14)
- likwidacji zagrożeń pożarowych (Lp. 16)

**Wyniki przeprowadzonych badań (skład chemiczny kruszywa oraz wyciągu wodnego) wskazują, że kruszywo z łupka przepalonego SLAG RECYCLING z Hałdy w Przygórzu gmina Nowa Ruda charakteryzuje się wartościami poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wyraźnie niższymi od wartości podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (Dz.U. z 2009 r., Nr 27, poz. 69).**

## 6. Spis literatury

- PN-Z-15009 (Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego)
- PN-EN ISO 9297:1 (Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra))
- PN-EN ISO 17294-1:2007, PN-EN ISO 17294-2:2006 (ICP-MS, Jakość wody - Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS))
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. z 2001 r., Nr 112, poz. 1206)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21.03.2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami (Dz.U. z 2006 r., nr 49, poz. 356).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 28.01.2009 r. zmieniające rozporządzenie 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 2009 r., Nr 27, poz. 69)

## 7. Załączniki

- Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 z kruszywa z łupka przepalonego (frakcja 0-250 mm) Hałda w Przygórzu, gmina Nowa Ruda

**ANALIZA WYCIĄGU WODNEGO 1:10**

Numer próbki:

Nazwa próbki: Łupek przepalony 0-250 mm

Data pobrania: ..02.2010.

**1. Charakterystyka ogólna**

pH = 6,57	Eh = 319 [mV]	$\gamma_{25} = 0,539$ [mS/cm]		
Substancje rozpuszczone mineralne	$S_m =$	341,2	[mg/dm <sup>3</sup> ]	
Mineralizacja	M =	341,2	[mg/dm <sup>3</sup> ]	
Twardość ogólna	H <sub>O</sub> =	226,5	[mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> = 2,86 [mg/dm <sup>3</sup> ]
Twardość węglanowa	H <sub>w</sub> =	27,5	[mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]	SiO <sub>2</sub> = 2,20 [mg/dm <sup>3</sup> ]
Twardość niewęglanowa	H <sub>N</sub> =	3,98	[mval/dm <sup>3</sup> ]	

**2. Bilans jonowy**

Składnik	mg/dm <sup>3</sup>	mval/dm <sup>3</sup>	% mval
Na <sup>+</sup>	2,11 ± 0,01	0,092	1,925
K <sup>+</sup>	4,86 ± 0,09	0,124	2,609
Ca <sup>+2</sup>	82,80 ± 3,00	4,132	86,716
Mg <sup>+2</sup>	4,85 ± 0,12	0,399	8,378
Ba <sup>+2</sup>	0,052 ± 0,000	0,001	0,016
Fe <sup>+2</sup>	0,020 ± 0,003	0,001	0,015
Mn <sup>+2</sup>	0,0340 ± 0,0000	0,001	0,026
Zn <sup>+2</sup>	0,047 ± 0,001	0,001	0,030
Cu <sup>+2</sup>	0,00180 ± 0,0000	0,000	0,001
Ni <sup>+2</sup>	0,00240 ± 0,0000	0,000	0,002
Pb <sup>+2</sup>	0,0007 ± 0,0000	0,000	0,000
Hg <sup>+2</sup>	0,0093	0,000	0,002
Cd <sup>+2</sup>	0,00042 ± 0,000000	0,000	0,000
Cr <sup>+3</sup>	0,0020 ± 0,0000	0,000	0,002
Se <sup>+2</sup>	0,028	0,001	0,015
Sb <sup>+3</sup>	0,00960 ± 0,00000	0,000	0,005
Al <sup>+3</sup>	0,109 ± 0,002	0,012	0,254
As <sup>+7</sup>	0,0033 ± 0,0001	0,000	0,003
<b>Razem kationy</b>	<b>94,94</b>	<b>4,765</b>	<b>100,000</b>
Cl <sup>-</sup>	4,5	0,127	2,541
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	205,40 ± 6,50	4,279	85,859
OH <sup>-</sup>	< 0,20	0,012	0,236
HCO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	32,5	0,533	10,690
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	< 0,5	0,017	0,334
BO <sub>3</sub> <sup>-3</sup>	0,33 ± 0,33	0,017	0,340
<b>Razem aniony</b>	<b>243,43</b>	<b>4,984</b>	<b>100,000</b>
<b>Razem analiza</b>	<b>338,37</b>		

**3. Charakterystyka analizy**

$$B = \frac{\sum rK - \sum rA}{\sum rK + \sum rA} \cdot 100\% = -2,25 \quad [\%]$$

$$B = 0,06 \quad [\text{mg/dm}^3]$$

woda siarczanowo-wapniowa

SO<sub>4</sub>-Ca