



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

KATEDRA HYDROGEOLOGII I GEOLOGII INŻYNIERSKIEJ

OCENA EKOLOGICZNA

mieszanki popiołowo-żużlowej
ze składowiska w Tarnowie
– produkcji SLAG RECYCLING

Autorzy:

Prof. dr hab. inż. Jadwiga Szczepańska-Plewa
Mgr inż. Wiesław Knap

Kraków, luty 2010 r.



Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 24 04, +48 12 617 24 43, +48 12 617 24 28, fax +48 12 617 24 27
e-mail: khqi@agh.edu.pl, www.agh.edu.pl

1. Wprowadzenie

Przedmiotem oceny jest mieszanka popiołowo-żużlowa ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING.

Analizy składu chemicznego mieszanki popiołowo-żużlowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING oraz wyciągów wodnych 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 mieszanki popiołowo-żużlowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING

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 mieszanki popiołowo-żużlowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING

| Składnik | Udział % | Składnik | mg/kg |
|--------------------------------|----------|------------------|-------|
| Na ₂ O | 0.2913 | Na | 2161 |
| Li ₂ O | 0.0176 | Li | 81.6 |
| K ₂ O | 0.7227 | K | 5997 |
| CaO | 2.9969 | Ca | 21422 |
| MgO | 1.5386 | Mg | 9280 |
| SO ₃ | 0.1902 | S | 761 |
| BO ₂ | 0.0451 | B | 114 |
| ZnO | 0.0125 | Zn | 100 |
| P ₂ O ₅ | 0.9795 | P | 4276 |
| Al ₂ O ₃ | 10.7965 | Al. | 57154 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.1309 | Fe | 35908 |
| SiO ₂ | 77.1000 | SiO ₂ | 0.0 |
| Mn ₂ O ₅ | 0.1029 | Mn | 595 |
| SrO | 0.0291 | Sr | 246 |
| BaO | 0.0572 | Ba | 513 |
| SnO ₂ | 0.0004 | Sn | 3.1 |
| TiO ₂ | 0.0002 | Ti | 1.58 |
| As ₂ O ₅ | 0.0038 | As | 25 |
| SeO ₂ | 0.00074 | Se | 5.3 |
| MoO ₃ | 0.00018 | Mo | 1.2 |
| CrO ₃ | 0.01805 | Cr | 94 |
| WO ₃ | 0.00015 | W | 1.2 |
| CdO | 0.00006 | Cd | 0.6 |
| PbO | 0.00336 | Pb | 31 |
| CoO | 0.00234 | Co | 18 |
| NiO | 0.00705 | Ni | 55 |
| BeO | 0.00110 | Be | 4 |
| V ₂ O ₅ | 0.01564 | V | 88 |
| CuO | 0.00724 | Cu | 58 |
| Ag ₂ O | 0.00141 | Ag | 13 |
| TiO ₂ | 0.08347 | Ti | 500 |
| ZrO ₂ | 0.00255 | Zr | 18.9 |
| HgO | 0.00015 | Hg | 1.40 |
| UO ₃ | 0.00064 | U | 5.4 |
| RbO | 0.00543 | Rb | 45.7 |
| Suma | 100.16 | — | — |

W składzie chemicznym mieszanki popiołowo-żuźłowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING dominują: krzemionka (77.10%) i glin (10.80%). Mniejszą rolę odgrywają: żelazo, wapń 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%.

Zawartość SO_3 w analizowanej mieszance wynosi 0,1902% a więc jest znacznie niższa od wartości dopuszczalnej (3,0%) podanej w Specyfikacji technicznej wykonania odbioru robót budowlanych D 02.03.01.

3. Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 mieszanki popiołowo-żuźłowej ze składowiska w Tarnowie - produkcji SLAG RECYCLING

Wyciąg wodny 1:10 mieszanki popiołowo-żuźłowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING 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 fizykochemicznych 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)

Wyciągi wodne z analizowanych kruszyw charakteryzują się wartościami poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wyraźnie niższymi od wartości podanych w Rozporządzeniu (Dz.U. Nr 27, poz. 69). Odczyn pH wykazuje wartości nieco niższe (pH = 6,1) od dopuszczalnych (pH = 6,5 – 9,0).

Tabela 2. Porównanie wyników analizy chemicznej wyciągu wodnego (1:10) z próbki mieszanki popiołowo-żużlowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING 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 mieszanki popiołowo-żużlowej ze składowiska w Tarnowie produkcji SLAG Recycling | Maksymalne dopuszczalne stężenie podane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska Dz.U. z 2009 r., Nr 27, poz. 69 |
|-----------------|-----------------------|--|--|
| Odczyn | pH | 6.09 | 6.5–9.0 |
| Eh | mV | 275 | |
| Przewodnictwo | mS/cm | 0.187 | |
| Antymon | mg Sb/l | 0.011 | 0.3 |
| Arsen | mg As/l | 0.013 | 0.1 |
| Bar | mg Ba/l | 0.086 | 2.0 |
| Bor | mg B/l | 0.566 | 1.0 |
| Chlorki | mg Cl/l | 7.2 | 1000.0 |
| Chrom ogólny | mg Cr/l | 0.013 | 0.5 |
| Cynk | mg Zn/l | 0.006 | 2.0 |
| Glin | mg Al/l | 0.680 | 3.0 |
| Kadm | mg Cd/l | 0.00002 | 0.2 |
| Magnez | mg Mg/l | 2.44 | |
| Mangan | mg Mn/l | 0.0003 | |
| Miedź | mg Cu/l | 0.00091 | 0.5 |
| Nikiel | mg Ni/l | 0.0002 | 0.5 |
| Ołów | mg Pb/l | 0.0001 | 0.5 |
| Potas | mg K/l | 7.77 | 80.0 |
| Rtęć | mg Hg/l | 0.0004 | 0.03 |
| Selen | mg Se/l | 0.017 | 1 |
| Siarczany | mg SO ₄ /l | 55.30 | 500.0 |
| Sód | mg Na/l | 5.94 | 800.0 |
| Wapń | mg Ca/l | 22.35 | |
| Żelazo ogólne | mg Fe/l | 0.002 | 10.0 |

4. Ocena ekologiczna mieszanki popiołowo- żuźłowej ze składowiska w Tarnowie - produkcji SLAG RECYCLING

Ze względu na sposób powstawania, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27.09.2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. Nr 112. poz. 1206), przedmiotowa mieszanka popiołowo-żuźłowa zalicza się do grupy 10 - odpady z procesów termicznych, podgrupy 10.01, rodzaju 10.01.15 – popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania inne niż wymienione w 10.01.14.

Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 mieszanki popiołowo-żuźłowej ze składowiska w Tarnowie – produkcji SLAG RECYCLING 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). Wyjątek stanowi nieznaczne przekroczenie dopuszczalnej wartości pH (6.09 w badanej próbce, podczas gdy dopuszczalny zakres tego parametru to 6.5–9.0).

5. Podsumowanie

Mieszanka popiołowo-żuźłowa ze składowiska w Tarnowie - produkcji SLAG RECYCLING 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 10 - odpady z procesów termicznych, podgrupy 10.01, rodzaju 10.01.15 – popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania inne niż wymienione w 10.01.14. Odpady takie nie są zaliczane do odpadów niebezpiecznych i figurują na liście odpadów przeznaczonych do wykorzystania w celach przemysłowych (Dz.U. z 2006 r., nr 49, poz. 356).

Wyniki przeprowadzonych badań (skład chemiczny kruszywa oraz wyciągu wodnego) wskazują, że analizowana mieszanka popiołowo-żuźłowa charakteryzuje się wartościami poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń wyraźnie niższymi od wartości podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (Dz.U. z 2009 r., Nr 27, poz. 69). Jedynie pH jest nieco niższe od dopuszczalnego zakresu.

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)
- Specyfikacja Techniczna wykonania odbioru robót budowlanych. D. 02.03.01

7. Załączniki

- Skład chemiczny wyciągu wodnego 1:10 mieszanki popiołowo-żuźlowej produkcji SLAG RECYCLING ze składowiska w Tarnowie.

ANALIZA WYCIĄGU WODNEGO 1:10

Numer próbki:

Nazwa próbki: Mieszanka popiołowo-żużlowa Ślag Recycling z Tarnowa

Data pobrania: ..02.2010.

1. Charakterystyka ogólna

| | | | | |
|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|--|--|
| pH = 6,09 | Eh = 275 [mV] | $\gamma_{25} = 0,187$ [mS/cm] | | |
| Substancje rozpuszczone mineralne | $S_{rm} =$ | 131,5 | [mg/dm ³] | |
| Mineralizacja | M = | 131,5 | [mg/dm ³] | |
| Twardość ogólna | H _O = | 65,8 | [mg CaCO ₃ /dm ³] | H ₂ SiO ₃ = 3,38 [mg/dm ³] |
| Twardość węglanowa | H _w = | 19,3 | [mg CaCO ₃ /dm ³] | SiO ₂ = 2,60 [mg/dm ³] |
| Twardość niewęglanowa | H _N = | 0,93 | [mval/dm ³] | |

2. Bilans jonowy

| Składnik | mg/dm ³ | mval/dm ³ | % mval |
|--------------------------------|--------------------|----------------------|----------------|
| Na ⁺ | 5,94 ± 0,06 | 0,258 | 13,943 |
| K ⁺ | 7,77 ± 0,07 | 0,199 | 10,729 |
| Ca ⁺² | 22,35 ± 0,20 | 1,115 | 60,211 |
| Mg ⁺² | 2,44 ± 0,03 | 0,201 | 10,842 |
| Ba ⁺² | 0,086 ± 0,000 | 0,001 | 0,068 |
| Fe ⁺² | 0,002 ± 0,000 | 0,000 | 0,004 |
| Mn ⁺² | 0,0003 ± 0,0000 | 0,000 | 0,001 |
| Zn ⁺² | 0,006 ± 0,000 | 0,000 | 0,011 |
| Cu ⁺² | 0,00091 ± 0,0000 | 0,000 | 0,002 |
| Ni ⁺² | 0,00020 ± 0,0000 | 0,000 | 0,000 |
| Pb ⁺² | 0,0001 ± 0,0000 | 0,000 | 0,000 |
| Hg ⁺² | 0,0004 | 0,000 | 0,000 |
| Cd ²⁺ | 0,00002 ± 0,000000 | 0,000 | 0,000 |
| Cr ³⁺ | 0,0130 ± 0,0000 | 0,001 | 0,040 |
| Se ⁺² | 0,017 | 0,000 | 0,023 |
| Sb ⁺³ | 0,01100 ± 0,00000 | 0,000 | 0,015 |
| Al ⁺³ | 0,680 ± 0,010 | 0,076 | 4,084 |
| As ³⁺ | 0,0130 ± 0,0001 | 0,001 | 0,028 |
| Razem kationy | 39,33 | 1,852 | 100,000 |
| Cl ⁻ | 7,2 | 0,203 | 10,612 |
| SO ₄ ⁻² | 55,30 ± 0,60 | 1,152 | 60,349 |
| OH ⁻ | < 0,20 | 0,012 | 0,616 |
| HCO ₃ ⁻² | 22,5 | 0,369 | 19,321 |
| CO ₃ ²⁻ | < 0,5 | 0,017 | 0,873 |
| BO ₃ ⁻³ | 3,08 ± 0,33 | 0,157 | 8,229 |
| Razem aniony | 88,78 | 1,909 | 100,000 |
| Razem analiza | 128,11 | | |

3. Charakterystyka analizy

$$B = \frac{\square rK - \square rA}{\square rK + \square rA} \cdot 100\% = -1,51 \quad [\%]$$

$$B = 0,566 \quad [\text{mg/dm}^3]$$

woda siarczanowo-wapniowa

SO₄-Ca