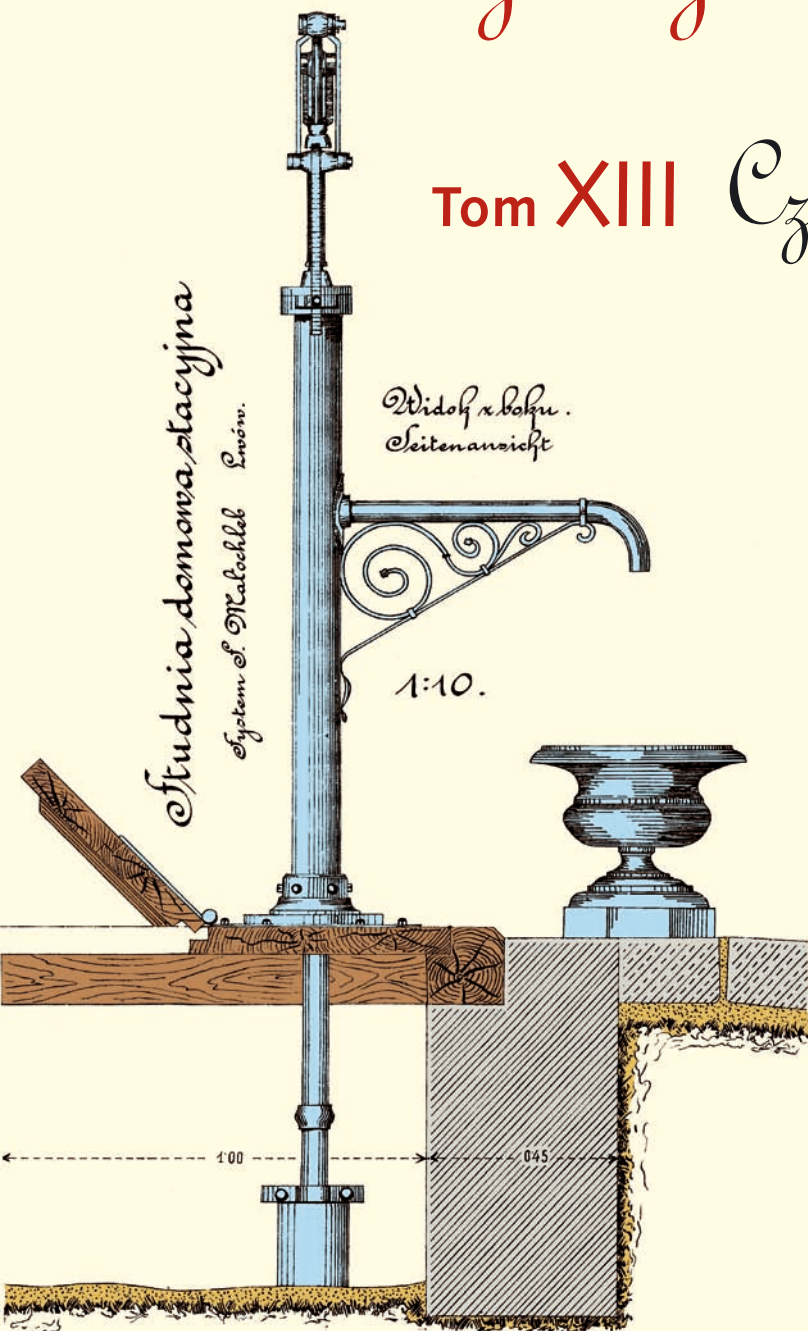


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Marek Sołtysiak

**Badania lizymetryczne wymywalności
zanieczyszczeń z odpadów hutniczych
Huty Katowice**

**The Lysimeter Research of Leaching from
Metallurgical Slags of the Katowice Steelwork**

Słowa kluczowe badania lizymetryczne, odpady hutnicze, zagrożenia środowiska wodnego

Key words lysimeter research, slags, hazard to groundwater environment

Abstract In the paper there were described the results of lysimeter research of metallurgical waste. It was sampled from the Lipówka landfill, where the waste, mainly slags, from the Katowice Steelwork are deposited. The research was carried out both on the waste deposited at present and on the waste that was deposited in 1989. The type and quantity of the leached contaminations were described.

Wstęp

Badania lizymetryczne są badaniami dynamicznymi, wykonywanymi na próbie gruntu wyeksponowanego na działanie warunków atmosferycznych. Prowadzone są w naturalnym cyklu hydrologicznym, przez dłuższy okres czasu (Twardowska i in., 1988). W przypadku lizymetrycznych badań odpadów, możliwa jest ocena ich wpływu na środowisko, uwzględniająca kinetykę procesów fizykochemicznych zachodzących w bryle składowiska (Rubin, 1999).

Efektem przesączania się wód opadowych przez odpady jest rozpuszczanie i wyługowywanie substancji zawartych w odpadach oraz substancji powstających w wyniku procesów zachodzących w bryle składowiska. Powstałe odcieki swym składem znacznie odbiegają od typowych naturalnych wód podziemnych. Porównanie składu chemicznego odcieków ze składem chemicznym wód opadowych umożliwia wskazanie związków wynoszonych z bryły składowiska do środowiska gruntowo-wodnego.

Cel badań

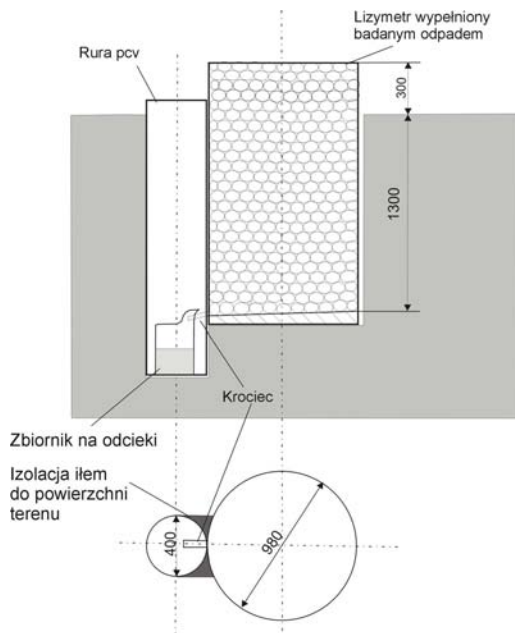
Celem badań lizymetrycznych było określenie rodzaju i ilości wymywanych ładunków zanieczyszczeń z odpadów, głównie żużli hutniczych, zdeponowanych na składowisku przemysłowym Huty Katowice Lipówka, zlokalizowanym w Strzemieszycach (dzielnica Dąbrowy Górniczej). Badaniom poddano dwie próby odpadów. Pierwszą stanowiły odpady 15 letnie, zdeponowane na składowisku w 1989 r. - umieszczono je w lizymetrze L-ST, natomiast drugą próbę stanowiły odpady deponowane aktualnie, umieszczone w lizymetrze L-SW.

Stanowisko do badań lizymetrycznych i ich przebieg

Wykorzystane w doświadczeniu lizymetry, projektu własnego, wykonane zostały przez firmę HOBAS POLSKA. Zastosowany materiał cechuje się wysokim stopniem odporności chemicznej. Infiltrujące przez wypełniający lizymetry materiał wody opadowe, grawitacyjnie spływają do umieszczonych w studzienkach rewizyjnych pojemników (rys. 1).

Lizymetry zamontowano na ogrodzonym terenie obserwatorium meteorologicznego Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Stanowisko do badań lizymetrycznych składa się z dwóch lizymetrów L-SW i L-ST oraz leja opadowego umieszczonego w ich sąsiedztwie.

Materiał pobrany ze składowiska przed umieszczeniem w lizymetrach został rozdrobniony do średnicy okruchów < 60 mm. Podczas wypełniania lizymetrów zdeponowany w nich materiał był warstwami zagęszczany. Szacunkowo masa odpadów umieszczona w każdym z lizymetrów wynosi około 2 ton.



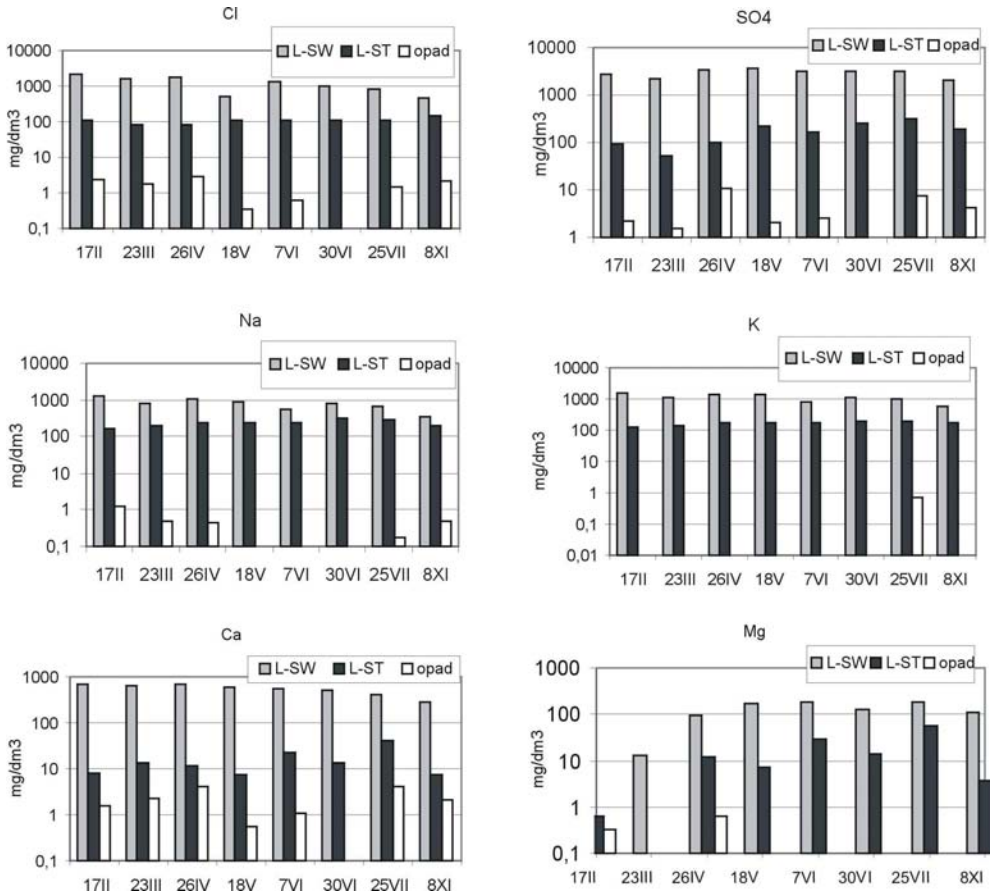
Rysunek 1. Schemat stanowiska do badań lizymetrycznych
Figure 1. Scheme of a lysimeter

Odcieki z lizymetrów były odbierane z częstotliwością zależną od wielkości infiltracji. Każdorazowo dokonywano pomiarów ich przewodności i odczynu. Odcieki były gromadzone, uśredniane i przechowywane w temperaturze 4⁰C. Comiesięcznie wykonywano analizy uśrednionych prób. Jednocześnie analizom chemicznym poddano wody opadowe. Wykonywano oznaczenia następujących wskaźników: pH, Eh, PEW, zasadowości, Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, SiO₂, NO₂, NO₃, NH₄, F, Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Zn. Badania składu chemicznego odcieków prowadzono od lutego do grudnia 2005 r. Ogółem w trakcie trwania eksperymentu z każdego lizymetru zostało przygotowanych i poddanych analizie fizykochemicznej osiem uśrednionych prób odcieków oraz wody opadowe. Analizy roztworów w zakresie jonów głównych wykonano w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii UŚ, analizy podstawowe wód opadowych wykonano w Laboratorium Hydrochemii Krasu UŚ (chromatografia jonowa) natomiast mikroskładniki oznaczano w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie (ICP-MS).

Wyniki badań

Odcieki z odpadów aktualnie deponowanych (L-SW) charakteryzowały się mineralizacją w zakresie 8533,5 – 3995,8 mg/dm³ i odczynem słabo zasadowym lub zasadowym (pH 7,74 – 9,96). Przewodność odcieków gromadzonych w okresie około jednego miesiąca zmieniała się w granicach od 11,97 mS/cm w początkowej fazie eksperymentu do 5,06

mS/cm w końcowej. Podczas badań zaobserwowano stopniowy, wyraźny spadek stężeń niektórych oznaczanych składników chemicznych w odciekach pobieranych z lizymetru (rys. 2).



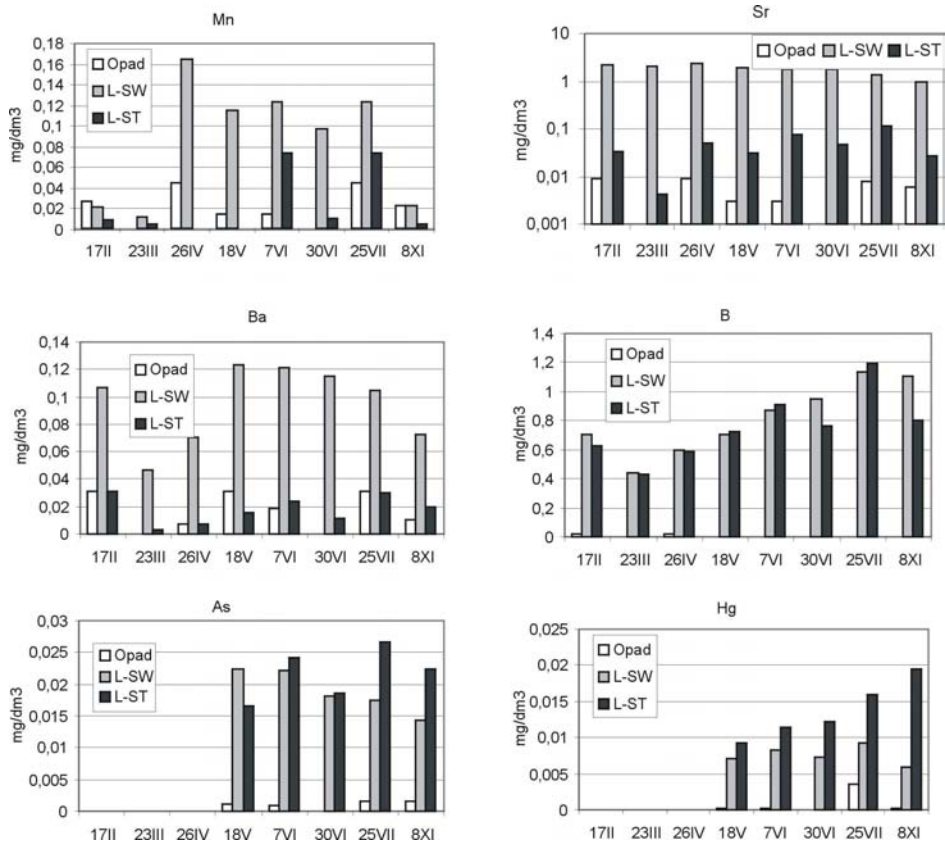
Rysunek 2. Zawartość wybranych składników chemicznych w wodach opadowych oraz w odciekach z lizymetrów

Figure 2. Concentration of selected chemical compounds of precipitation and effluents from metallurgical waste deposited in lysimeters

Wyraźnemu zmniejszeniu ulegało stężenie sodu i potasu. Sód w początkowym etapie badań występował w odciekach w stężeniu 1261 mg/dm³, potas – 1512 mg/dm³. W listopadzie stężenie tych składników wynosiło w odciekach odpowiednio 355 i 603 mg/dm³. Ponad dwukrotnie obniżyła się zawartość wapnia – z 707 do 285 mg/dm³. Intensywnie wylugowywane były siarczany – maksymalne odnotowane stężenie w odciekach wynosiło 3700 mg/dm³ i w ostatniej próbie z listopada obniżyło się do 1998 mg/dm³.

Najintensywniej były wylugowywane chlorki – ich stężenie spadło ponad czterokrotnie z 2167 do 460 mg/dm³. Odcieki z lizymetru L-SW charakteryzowały się wysokimi stężeniami azotanów - do 79,60 mg NO₃/dm³ oraz azotynów - do 3,29 mg NO₂/dm³. Zmienność stężeń związków azotu nie wykazywała trendów czasowych.

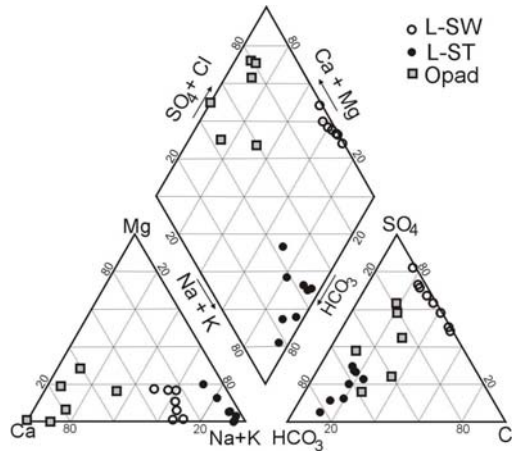
Zawartość metali w odciekach z rozpatrywanego lizymetru była bardzo zróżnicowana. W przypadku żelaza, cynku i ołowiu zawartości tych metali były niższe od stwierdzanych w wodach opadowych. W przypadku stężeń niklu, glinu i miedzi stwierdzone zawartości były porównywalne z ich zawartością w opadach. W stosunku do opadów odnotowano nieznacznie wyższe zawartości chromu (0,01-0,02 mg/dm³). Badania lizymetryczne odpadów hutniczych wskazują na wymywanie baru, strontu, boru, antymonu, arsenu i rtęci (rys.3).



Rysunek 3. Zawartość wybranych metali w wodach opadowych oraz w odciekach z lizymetrów

Figure 3. Concentration of selected metals of precipitation and effluents from metallurgical waste deposited in lysimeters

Pod względem hydrochemicznym wody odciekowe są wodami złożonymi: 4, 5 i 6-jonowymi. Dominującym anionem w wodach odciekowych z lizymetru wypełnionego aktualnie deponowanymi odpadami (L-SW) jest jon SO_4 , jedynie w pierwszej uzyskanej próbie przeważał jon Cl. W większości prób z tego lizymetru wśród kationów dominował jon sodowy (rys. 4).



Rysunek 4. Skład chemiczny wód opadowych oraz odcieków z odpadów hutniczych umieszczonych w lizymetrach, przedstawiony na diagramie Piper

Figure 4. Chemical composition of precipitation and effluents from metallurgical waste deposited in lysimeters, shown on Piper diagram

Odcieki z odpadów 15-letnich, zdeponowanych w lizymetrze L-ST, wyraźnie różnią się składem chemicznym od odcieków z lizymetru L-SW, wypełnionego odpadem świeżym. W odciekach z odpadów 15-letnich notuje się generalnie wyższe pH (7,9-11,9) oraz niższe stężenia głównych jonów (rys. 2). Mineralizacja roztworów była zmienna i wahała się w przedziale od 620 – 1846 mg/dm³, nie wykazując wyraźnego trendu czasowego. Ich przewodność elektrolityczna właściwa wynosiła od 1,4 – 2,1 mS/cm. Zawartość chlorków utrzymywała się na zbliżonym stałym poziomie, wykazując słaby trend wzrostowy. Odnotowano zmienną w czasie zawartość siarczanów – od 95 mg/dm³ do maksymalnej wartości 307 mg/dm³ (rys. 2). Brak wyraźnie obniżających się w czasie stężeń jonów głównych upoważnia do stwierdzenia, iż z odpadu starego nastąpiło już wymycie ładunku zanieczyszczeń ze strefy makropor, zaś aktualnie wynoszony ładunek pochodzi z wynoszenia dyfuzyjnego z matrycy skalnej i będzie utrzymywał się na obecnym poziomie.

W odciekach z rozpatrywanej próby odpadów (L-ST) nie stwierdzono obecności jonu amonowego w stężeniach przekraczających jego zawartość w opadach atmosferycznych. Z pozostałych form azotu dominowały azotany, których maksymalne stężenie wynosiło 45,60 mg NO₃/dm³. Maksymalne stężenie azotynów wynosiło 9,16 mg NO₂/dm³.

Na zawartość związków azotu w wodach odciekowych z obydwu lizymetrów wpływ miało również parowanie wód opadowych infiltrujących przez odpady zdeponowane w lizymetrach, przez co następowało zatężenie związków azotu. Jednak z uwagi na infiltrację efektywną wynoszącą około 50 % wysokości opadów oraz relatywnie niższe stężenia azotanów i azotynów w opadach atmosferycznych, (maksymalne stężenia tych jonów wynosiły odpowiednio 5,91 i 0,15 mg/dm³) można przyjąć, iż związki azotu są wymywane z badanych odpadów.

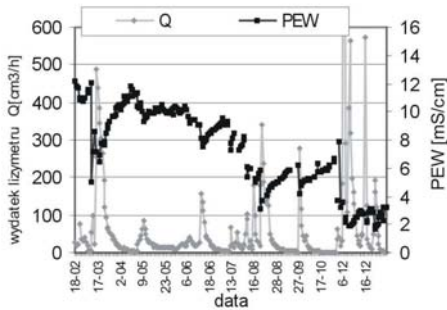
W przypadku odcieków z lizymetru wypełnionego odpadami 15-letnimi, stężenia Fe, Zn, Pb były niższe niż w opadach, natomiast stężenia Mn, Ni, Cu, Ba, Sr – porównywalne. Zaobserwowano wyższe w stosunku do wód opadowych stężenia Cr, Al, B, Sb, As i Hg (rys. 3). Stężenia większości metali w odciekach ulegały wahaniom w całym okresie obserwacyjnym, nie wykazując wyraźnych trendów czasowych.

W odciekach z lizymetru L-ST dominowały jony węglanowe lub wodorowęglanowe. W pierwszych próbach z tego lizymetru znaczącą rolę odgrywał jon chlorkowy, przeważający nad siarczanowym. Po trzech miesiącach sytuacja uległa odwróceniu. Z kationów o typie decydowała zawartość Na i K (rys. 4).

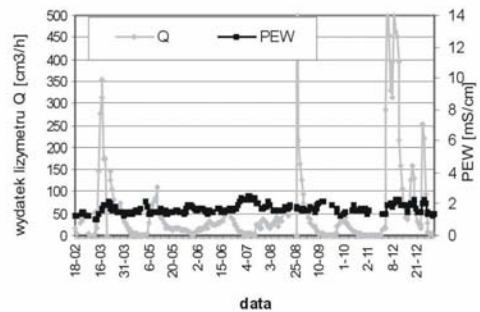
Przeprowadzone badania wykazały, iż na własności fizykochemiczne odcieków ma wpływ również intensywność opadów. W wyniku intensywnego przepłukiwania umieszczonych w lizymetrze odpadów, rozpuszczanie wymywanych składników zanieczyszczających odbywało się w większej objętości wody. W konsekwencji, ich stężenia relatywnie ulegały obniżaniu, co uwidoczniło się spadkiem mierzonej na wypływie przewodności odcieków. Szczególnie wyraźnie wpływ intensywnego przemywania widoczny był w okresie roztopowym, zwłaszcza w przypadku odcieków z lizymetru L-SW – ich przewodność zmalała wtedy z 12,5 do 5,5 mS/cm (rys. 5). Po okresach intensywnego płukania materiału w lizymetrach, następował wzrost wartości przewodności odcieków, jednak wartość początkowa sprzed opadów nie była już osiągnięta. Należy oczekiwać, iż w przypadku kontynuacji badań wymywalności odpadu świeżego, po okresie intensywnego wymywania i zmniejszania stężeń poszczególnych składników w odciekach, nastąpi ich stabilizacja na pewnym, zbliżonym poziomie. Uzyskane dotychczas i przedstawione wyniki obserwacji obrazują wymywanie składników z obszaru makropor.

W przypadku odcieków z odpadów 15-letnich, zmniejszanie się ładunku wylugowywanych zanieczyszczeń było mniej wyraźne. Zachodzące z czasem procesy wietrzenia i przemiany fazowe w bryle składowanych odpadów prowadzą do zmian przebiegu procesu ługowania zanieczyszczeń. Po wymyciu części ładunku w początkowym okresie składowania, tempo wymywania z czasem ulega obniżeniu, zaś stężenia wymywanych związków utrzymują się na zbliżonym, w miarę stałym poziomie. Zmiany intensywności zasilania lizymetru L-ST miały również wpływ na skład chemiczny odcieków, jednak zmiany przewodności nie były tak intensywne jak w przypadku odcieków pochodzących z lizymetru L-SW (rys. 5).

a)



b)



Rysunek 5. Wydatki Q lizymetrów oraz zmiany przewodności odcieków PEW: a) wyniki z lizymetru L-SW; b) wyniki z lizymetru L-ST

Figure 5. Lysimeters outflows (Q) and the changes of electrical conductivity of effluents (PEW): a) the results from L-SW lysimeter; b) the results from L-ST lysimeter

Podsumowanie

1. Przeprowadzone badania lizymetryczne odpadów hutniczych zdeponowanych na składowisku Lipówka wykazały, iż rodzaj, stężenia i intensywność wymywanych zanieczyszczeń zależy od wieku, czasu zalegania odpadów na składowisku i intensywności zasilania. Intensywnemu wymywaniu podlegają substancje zawarte w odpadach aktualnie deponowanych na składowisku odpadów hutniczych. Z odpadów 15 letnich wymywanie jest mniej intensywne, zaś stężenia wymywanych substancji utrzymują się na zbliżonym poziomie.

2. Intensywnemu wymywaniu z żużli hutniczych podlegają jony główne. Badane odpady są również źródłem zanieczyszczeń wód podziemnych związkami azotu. Z badanych prób nie były rozpuszczane i wynoszone przez infiltrujące wody opadowe Fe, Zn, Cd, Cu, Pb, Ni. Z odpadów 15-letnich możliwe jest wylugowywanie Al i Cr, natomiast aktualnie deponowane odpady mogą wzbogacać wody podziemne w Mn, Ba, Sr. W obydwu próbach odpadów stwierdzono rozpuszczanie i wynoszenie przez infiltrujące wody opadowe As, Hg, Sb, B oraz F.

3. Roczne badania lizymetryczne pozwoliły wskazać składniki wylugowywane z badanych odpadów i wynoszone do strefy saturacji podłoża składowiska hutniczego Lipówka, jednak doświadczenie trwało zbyt krótko by uzyskać w pełni interpretowalne wyniki umożliwiające charakterystykę dynamiki wymywania zanieczyszczeń w badanych odpadach. Ze względu na skalę badań i rzeczywiste warunki zasilania, dostarczają one bardziej wiarygodnych wyników niż badania laboratoryjne.

Literatura

- Rubin H., 1999: *Zastosowanie testów wymywalności zanieczyszczeń z odpadów do oceny zagrożenia wód podziemnych w rejonie składowisk Zakładów Chemicznych Tarnowskie Góry*; praca doktorska, archiwum UŚ.
- Sołtysiak M., 2007: *Skład chemiczny i jakość wód podziemnych w rejonie składowisk odpadów Huty Katowice w świetle wyników badań monitoringowych*; praca doktorska, archiwum UŚ.
- Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*; Wydawnictwo PAN, Wrocław.

Badania prowadzono w ramach Projektu badawczego Komitetu Badań Naukowych nr 4T12B 02826 pt. „Chemizm i jakość wód podziemnych w rejonie składowisk odpadów Huty Katowice w rejonie Strzemieszyc w świetle badań monitoringowych” w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego (Sołtysiak, 2007).