

Wymywanie arsenu z odpadów powęglowych: ocena metod badawczych

Dorota MAKOWSKA
Katarzyna ŚWIĄTEK
Faustyna WIEROŃSKA
Andrzej STRUGAŁA

Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
AGH University of Science and Technology

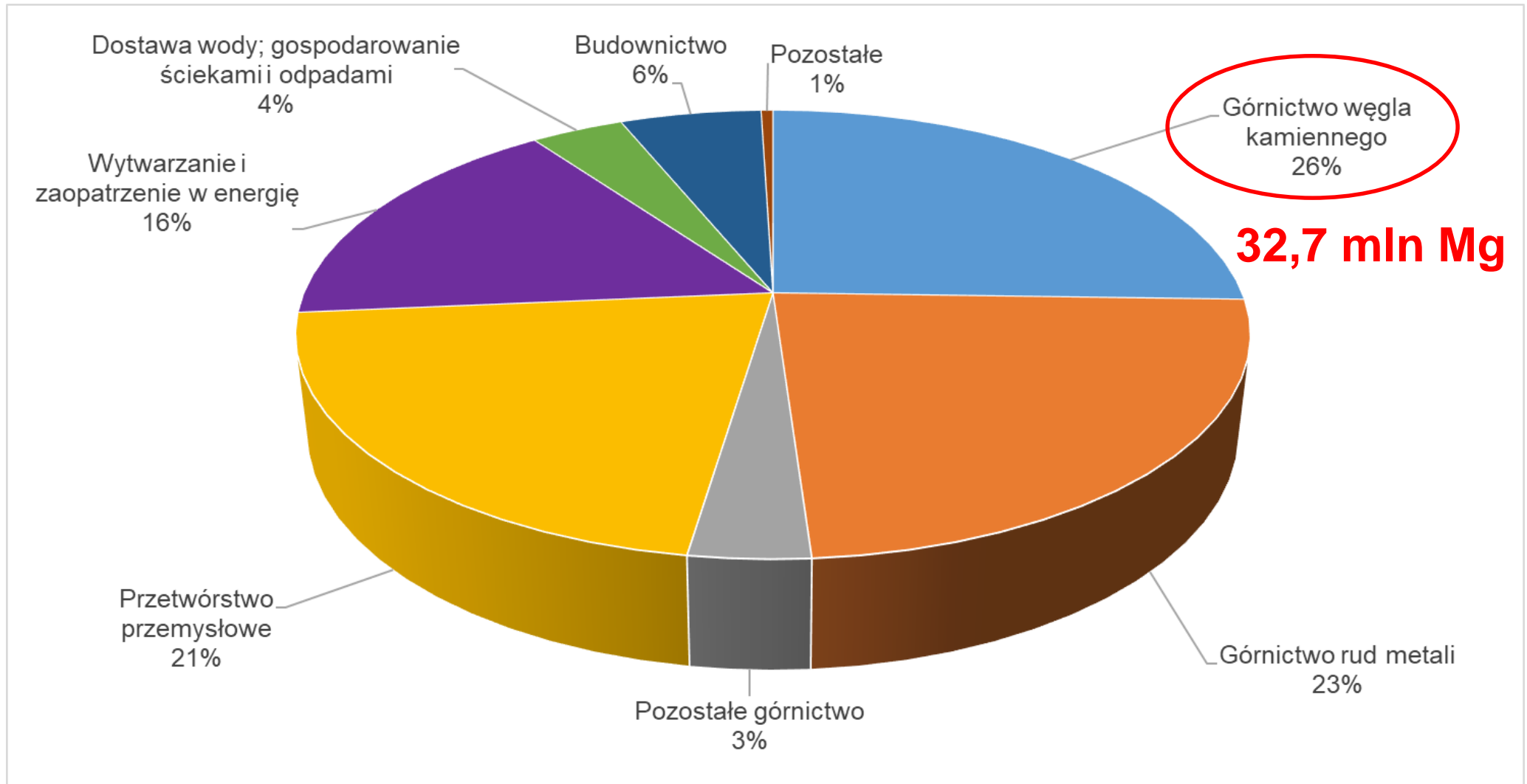


Zakopane, 15-18 października 2017r.

Plan prezentacji

1. Wprowadzenie
2. Metody badania wymywalności
3. Cel i zakres badań
4. Porównanie metody PN-EN 12457 i US EPA Method 1311 (TCLP)
5. Podsumowanie

Odpady powęglowe w Polsce



Wpływ składowania odpadów powęglowych na środowisko naturalne

Składowiska odpadów pogórnich mogą być źródłem zanieczyszczenia środowiska wodno-gruntowego metalami i metaloidami, m.in. arsenem.



skażenie wody pitnej



podwyższenia ich zawartości w roślinach uprawnych



- *związki As szkodliwe w każdych ilościach*
- *duża mobilność w środowisku*
- *podwyższona zawartość As w odpadach powęglowych*

Wymywalność

Wymywanie jest procesem, w którym rozpuszczalne składniki przechodzą z materiału stałego (takiego jak skała, gleba lub odpady) do cieczy przez perkolację lub dyfuzję.

W wyniku kontaktu materiału z cieczą (np. przesiąkającą wodą deszczową, wodą powierzchniową, wodą podziemną lub cieczami obecnymi w materiale), składniki w fazie stałej rozpuszczają się w cieczy, wchodząc w skład odcieku (wyciągu).

Stopień, w jakim składniki rozpuszczają się w cieczy kontaktowej będzie zależał od:

- warunków środowiskowych;
- właściwości materiału;
- czasu kontaktu materiału z cieczą.

Metody badania wymywalności

Metody statyczne

- Określona ilość cieczy wymywającej styka się z określoną ilością odpadu w określonym czasie bez wymiany cieczy wymywającej.

Metody dynamiczne

- Metody oparte na odnawianiu cieczy wymywającej w sposób ciągły lub okresowy w celu utrzymania siły napędowej procesu.

Metody badania wymywalności

Metody pojedynczej ekstrakcji

- **ASTM D 3987** *Standard Test Method for Shake Extraction of Solid Waste with Water,*
- **ASTM D 6234 (ASTM, 2002)** *Standard Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure,*
- **SPLP** *Synthetic Precipitation Leaching Procedure,*
- **TCLP** *Toxicity Characteristic Leaching Procedure,*
- **DRET** *Dredge Elutriate Test,*
- **SET** *Standard Elutriate Test,*
- **NEN 7341** *Availability Test,*
- **EN 12457/1-4** *Compliance Test for Granular Waste Materials and Sludges*

Metody wielokrotnej ekstrakcji

- **ASTM D 4793** *Standard Test Method for Sequential Batch Extraction of Waste with Water,*
- **ASTM D 5744** *Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solid Materials Using a Modified Humidity Cell;*
- **SBLT** *Sequential Batch Leachate Test*

Metody przepływowe

- **NEN 7345** *Tank Leach Test,*
- **ASTM D 4874** *Standard Test Method for Leaching Solid Waste in a Column Apparatus;*
- **PCLT** *Pancake Column Leach Test,*
- **NEN 7343** *Column Test,*
- **prEN 14405** *Upflow percolation test*

Metody badania wymywalności

Podstawowe parametry metod badania wymywalności:

- rodzaj użytej cieczy wymywającej oraz jej pH;
- stosunek cieczy wymywającej do badanego materiału L/S (*liquid/soild*); wyrażony jako stosunek masowy (m/m), objętościowy (v/v) lub objętościowo-masowy (v/m);
- czas kontaktu materiału z cieczą wymywającą (czas trwania testu);
- wielkość ziaren badanego materiału (uziarnienie);
- warunki tlenowe lub beztlenowe składowania;
- sposób i prędkość mieszania badanego materiału z cieczą.

Uregulowania prawne

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 czerwca 2013 r. w sprawie **charakterystyki odpadów wydobywczych** (Dz. U. z 2013r. poz. 759)

- ❖ test wymywalności w zależności od pH,
 - ❖ test perkolacyjny,
 - ❖ badania uwalniania w czasie
 - ❖ innych odpowiednich testów

Uregulowania prawne

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach

(Dz. U. z 2015r. poz. 1277)



Decyzja Rady z dnia 19 grudnia 2002 r. ustanawiająca kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska, na podstawie art. 16 i załącznika II do dyrektywy 1999/31/WE (2003/33/WE)

PN-EN 12457-(1÷4):2006

Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów)

Test perkolacyjny: prEN 14405:2014

Characterisation Of waste – Leaching Behaviour Test - Upflow percolation test (Under Specified Conditions)

Zakres badań

Materiał:

odpad pochodzący z procesu
wzbogacania grawitacyjnego

$$As^d = 20,1 \text{ mg/kg}$$

$$A^d = 79,2 \%$$

$$S_t^d = 1,06 \%$$

$$S_{pir}^d = 0,87 \%$$



Metody badawcze:

- » **PN-EN 12457-4:2006** —
*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).*
- » **US EPA Test Method 1311 Toxicity
Characteristic Leaching Procedure
TCLP**

Zawartość As w przygotowanych wyciągach

Parametr	Jednostka	Metoda	
		PN-EN 12457	TCLP
Masa próbki	[g]	90 ± 5	100
Uziarnienie materiału	[mm]	<10	<9,5
Stosunek L/S	[-]	10/1	20/1
Ciecz wmywająca	[-]	Woda dejonizowana (pH=7)	# 1: r-r CH ₃ COOH+NaOH (pH=4,93±0,05) # 2: r-r CH ₃ COOH (pH=2,88±0,05)
Sposób wytrząsania	[-]	Mieszadło rolkowe	Mieszadło typu end-over-end
Prędkość wytrząsania	[obr/min]	10	30 ± 2
Czas wytrząsania	[h]	24 ± 0,5	18 ± 2
Rodzaj filtru	[-]	Filtr membranowy Ø porów 0,45 µm	Filtr z włókna szklanego Ø porów 0,6÷0,8 µm

Zawartość As w przygotowanych wyciągach

$$A = C \cdot \left(\frac{L}{M_D} \right)$$

gdzie:

A – uwalniana ilość składnika przy danym L/S [$\mu\text{g}/\text{kg s.m.}$],

C – stężenie As w odcieku [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$],

L – objętość użytej cieczy wmywającej [dm^3],

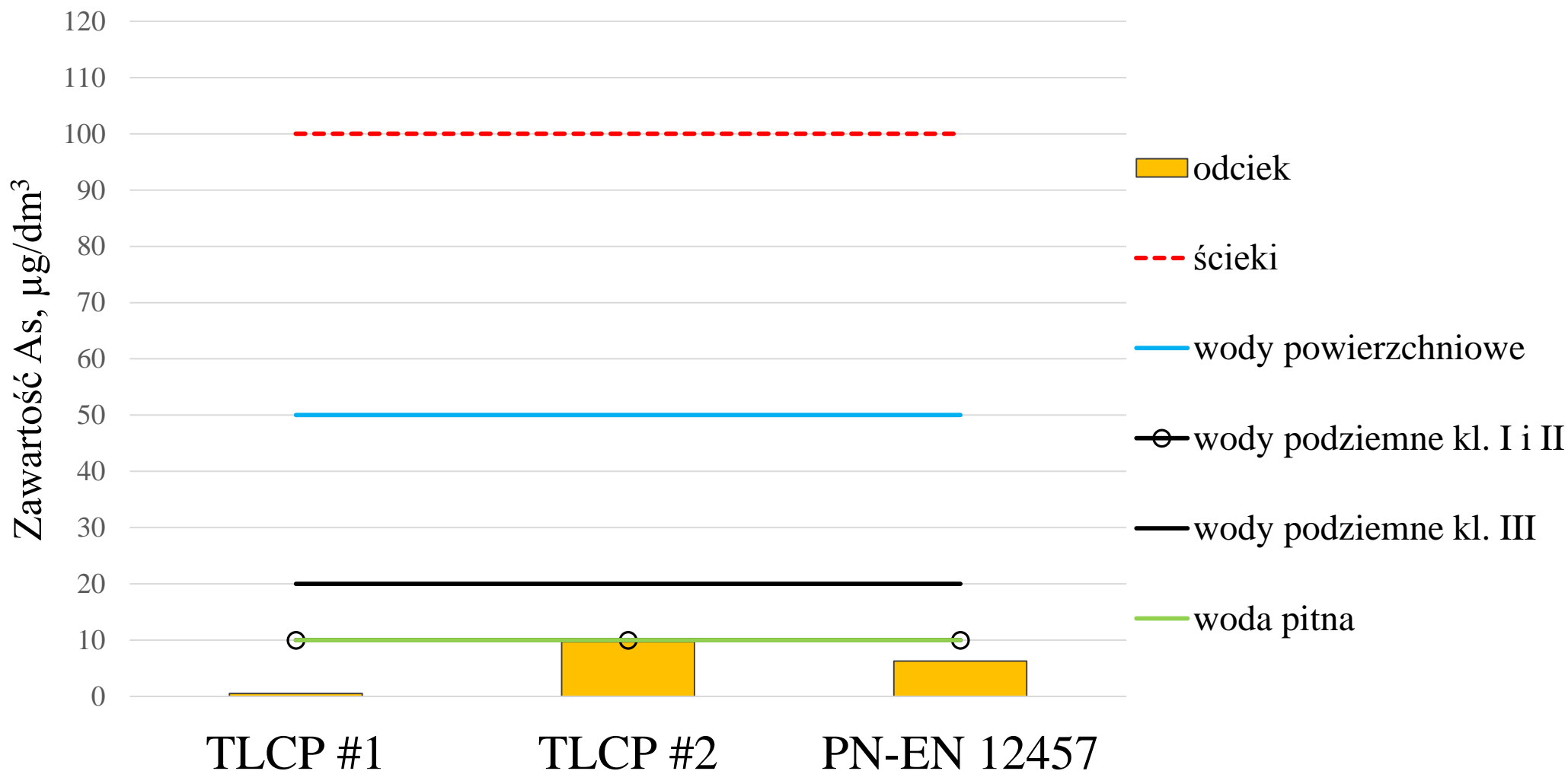
M_D – sucha masa próbki analitycznej [kg].

Zawartość As w przygotowanych wyciągach

Metoda		Średnia zawartość As w wyciągu [μg/dm ³]	SD [μg/dm ³]	RSD [%]	pH r-ru wmywającego	pH wyciągu	Ilość wmytego As [mg/kg odpadu]	Forma wmywalna As [%]
TCLP	r-r # 1	0,49	0,07	15	4,9	5,1	0,010	0,05
	r-r # 2	9,71	0,79	8	2,9	3,7	0,194	0,99
PN-EN 12457	woda dejon.	6,28	0,24	4	6,7	9,3	0,063	0,32

0,5 mg/kg

Zawartość As w przygotowanych wyciągach



Podsumowanie

- Wyniki wymywalności arsenu z odpadu pochodzącego z procesu wzbogacania węgla kamiennego uzyskane dwoma testami statycznymi nie przekroczyły granicznych wartości wymywalności dla odpadów obojętnych.
- Stężenie arsenu w eluacie nie przekroczyło dopuszczalnych zawartości tego pierwiastka w wodzach powierzchniowych, podziemnych oraz wodzie przeznaczonej do spożycia.
- Wyniki uzyskane rozpatrywanymi testami wymywalności różnią się w sposób statystycznie istotny.
- Zastosowanie roztworu kwasu octowego spowodowało trzykrotnie większe wymycie As z odpadu w porównaniu do użycia wody dejonizowanej.
- Dobór odpowiedniej metody analizy wymywalności powinien być uzależniony od warunków środowiskowych oraz formy składowania odpadu.

Dziękuję za uwagę

mgr inż. D. Makowska

E-mail: makowska@agh.edu.pl

Praca zrealizowana w ramach grantu dziekańskiego AGH nr 15.11.210.448