

Janusz GIRCZYS *

Zygfryd NOWAK *

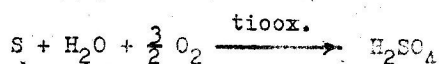
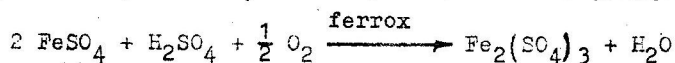
Emanuel ROMAŃCZYK *

PROBLEM BEZPIECZNEGO DLA WÓD GRUNTOWYCH SKŁADOWANIA ZASIARCZONYCH ODPADÓW POWĘGLOWYCH

Podano mechanizm procesu ługowania wodą w obecności tlenu odpadów powęglowych zawierających piryt. Na podstawie tego mechanizmu omawiano możliwości przeciwdziałania zagrożeniu środowiska wyciekami wód filtrujących przez zwałowiska odpadów pirytonośnych. Opisano wyniki doświadczeń modelowych i założenia dla bezpiecznego składowania odpadów o podwyższonej zawartości pirytu.

1. Zagrożenie środowiska wodnego wynikające ze składowania odpadów pirytonośnych

Wody przenikające przez składowiska odpadów powęglowych zawierających pewne ilości pirytu wynoszą znacznie więcej rozpuszczalnych substancji niż wynikałoby to z samej zawartości soli rozpuszczalnych w odpadzie. Mechanizm tego zjawiska polega na łańcuchu reakcji chemicznych i biochemicznych, w których piryt stanowi podstawowe ogniwo. Reakcje biochemiczne przebiegają dzięki chemożywnym bakteriom tiooksidans i ferrooksidans. Rola ich polega na regeneracji siarcznanu żelazowego i utlenianiu siarki elementarnej do kwasu siarkowego [1-5]. Zapis podstawowych reakcji można przedstawić następująco:

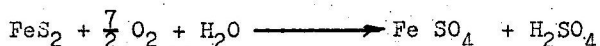


Źródłem żelaza dwuwartościowego i siarki może być wyciek pirytu [3, 6].



Piryt może również reagować z tlenem i powstarcia lub rozkładu w wodzie, przy czym dokładny przebieg procesu jest dyskusyjny; dla

omawianych spraw stanowi zagadnienie drugoplanowe. Różnica w stosunku do utlenienia biochemicznego z udziałem Fe^{3+} polega na możliwości bezpośredniego przejścia od pirytu do H_2SO_4 , pod działaniem tlenu



Generowany w zwale odpadów kwas siarkowy i siarczany żelazowy rozpuszczają składniki mineralne nierozpuszczalne w wodzie. Mogą to być zarówno minerały siarczkowe jak i węglany czy tlenki. W wyniku roztwarzania ich, do środowiska przenikają jony metali i kwas siarkowy stwarzając stan zagrożenia szczególnie dla wód gruntowych. Omówiony proces przedstawiono schematycznie na rys. 1. Minerały siarczkowe i inne nierozpuszczalne w wodzie oznaczono symbolami MeS i MeX. Analiza schematu pozwala dostrzec możliwości przerywania cyklu, który jest przyczyną zatrutowania środowiska kwasem i roztworzonymi przez kwas związkami metali.

2. Charakterystyka odpadów z wzbogacania miażdów zasiarczonych

Odpady wzbogacania grawitacyjnego miażdów zasiarczonych będą w stanie roboczym zawierały ok. 5 - 10% S_t^r (siarki całkowitej). Podstawowym celem wzbogacania grawitacyjnego jest wydzielenie maksymalnie możliwej ilości siarki pirytovej do odpadów. Siarka organiczna związana z substancją węglową pozostaje w większości w koncentracie węglowym, w związku z czym ok. 90% siarki w odpadach stanowi siarka pirytovej. Składowanie takich odpadów wymaga specjalnej technologii w tym przede wszystkim uszczelnienia zapobiegającego migracji wód powierzchniowych [7]. Zagrożenie jest tym większe, że w uzyskanym materiale praktycznie brak składników alkalicznych takich jak wapnienie i dolomity. Przegląd petrograficzny próbek odpadów wydzielanych w osadzarce doświadczalnej dowodzi, że obok pirytu występują w nich głównie składniki kwaśne takie jak SiO_2 i Al_2O_3 . Podstawową masę stanowi iłowiec oraz iłowiec impregnowany substancją węglową, pirytem i kwarcem. W frakcjach cięższych pojawiają się pojedyncze ziarna pirytu i kwarcu. Odpady o takim składzie w kontakcie z powietrzem i wodą dają odczyn początkowo obojętny a w miarę upływu czasu kwaśny aż do osiągnięcia pH 2. Można przypuszczać, że obserwowane zmiany są wynikiem zachodzenia procesów zilustrowanych na rys. 1. Istotne zagrożenie stanowi różnorodność form strukturalnych i teksturalnych pirytu [8]. Może on występować w formie mineralizacji szczelin i spękań. Są to formy blaszek i naskorupień o różnej wielkości, łatwo oddzielające się od ścian spękań.

Drugą formą mineralizacji pirytovej są wyizolowane ziarna - kryształy o zróżnicowanej wielkości, często poniżej 0,003 mm lub w postaci koncentracji, nierzadko o budowie promienistej. Spotyka się również pirytovej mineralizację w formie impregnacji mikroskładników węgla - głównie fu-

zynitu.

W odpadach większe zawartości pirytu stwierdza się zwykle w klasach ziarnowych drobniejszych od 10 mm. Te właściwości pirytów węglowych wykorzystuje się przy wyborze technologii odsiarczania węgla metodami przeróbki mechanicznej.

Decyduje ona o maksymalnie możliwym do osiągnięcia stopniu odsiarczania [9].

Dalsze kruszenie odpadów z odsiarczania pozwala również na uzyskanie koncentratów pirytowych o znaczeniu przemysłowym zawierających 35-40% a nawet więcej siarki [10, 11, 12]. Analizy rentgenowskie wykonane przez L. Suchego [13] wykazują, że dużą część koncentratu- FeS_2 wydzielanego z odpadu stanowi markazyt. Nie do pominięcia są różnice własności powierzchniowych jakie obserwowali podczas badań flotacyjnych pirytów węglowych J. Lekki, T. Chmielewski i P. Simiczyjew [14]. Różnice własności powierzchniowych a także łatwość transportu reagentów do powierzchni i od powierzchni do objętości cieczy wynikające z form występowania mogą być przyczyną różnej podatności odmian pirytu na działanie czynników chemicznych i biochemicznych. Różnice takie obserwował Corucio [15, 16], który uzależnia stopień podatności na utlenienie od morfologii pirytu. Wydaje się, że najaktywniejsza powinna być odkryta powierzchnia uwolnionych ziarn; tym samym wydzielenie ich z odpadów zmniejszyć powinno szybkość wymywania szkodliwych substancji ze zwałowiska odpadów. Niezależnie od spowolnienia szybkości wymywania potencjalna ilość kwasu jaki może być generowany zmniejszy się w przypadku odzysku koncentratów pirytowych dwukrotnie.

Byłaby to kolejna możliwość ograniczenia negatywnego oddziaływania składowiska na środowisko wodne - tym razem zwalczająca przyczyny (obecność pirytów) a nie tylko skutki (izolacja dna składowiska).

3. Możliwości kontroli ługowania soli w składowisku

Niezależnie od przyjętego rozwiązania jedno jest pewne, że technologia składowania odpadów pirytowych nie może być zwykłym "usypywaniem" zwału odpadów jak to ma miejsce dotychczas. Najprostszym ale równocześnie najdroższym i mało efektywnym sposobem stosowanym tradycyjnie w budowie składowiska odpadów są wszelkiego rodzaju uszczelniania jego dna i boków. Takie postępowanie zabezpiecza przed wymywaniem ze składowiska rozpuszczalnych substancji tak długo jak długo uszczelnienie działa skutecznie. Równocześnie w składowisku gromadzić się może roztwór metali w kwasie siarkowym posiadającym znaczne stężenie. W przypadku składowisk zawierających miliony ton ewentualne uszkodzenie dna może prowadzić do katastrofy ekologicznej.

Pierwsze koncepcje dotyczące unieszkodliwiania odpadów pirytowych na

- objętość
- zawartość soli rozpuszczalnych
- odczyn pH
- przewodnictwo właściwe
- ilość SO_4^{2-}
- ilość żelaza
- stężenie anionów i kationów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , MH_4^+ , NO_2^- , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SiO_3^{2-}).

Oznaczono również pierwiastki śladowe. Wyniki szczegółowe badań podano w dokumentacji GIG.

Wyniki ilustrujące zmiany stężenia wymywanych soli i zakwaszenia wycieku z kolumn przedstawiono na rys. 2 i rys. 3. Wraz z upływem czasu intensywność ługowania ulega zmianom i uwydatniają się różnice między skutkami ługowania odpadów węglowych i odpadów węglowych zmieszanych z popiołem. Należy zaznaczyć, że młynowe odpady węglowe (MOW) w fazie początkowej charakteryzuje wielokrotnie niższa podatność na ługowanie niż inne odpady węglowe. Np. z odpadów KWK "Jastrzębie", "Marcel" i "Rymer" w początkowej fazie ługowania otrzymano wycieki o stężeniu 13-16 g/dm³, gdy wyciek z MOW posiadał stężenie soli rozpuszczalnych rzędu 4 g/dm³. W miarę upływu czasu wyciek z kolumny, w której umieszczono same odpady młynowe wykazywał coraz wyższe stężenie ługowanych soli i kwasu, co ilustruje rys. 2. Stężenie soli po okresie symulującym 10 lat wzrasta w infiltrującej wodzie ok. 4,5 krotnie a stężenie jonów wodorowych o 5 jednostek pH. Zupełnie odmiennie zachowuje się odpad, do którego dodano 30% popiołu (rys. 3). W początkowej fazie wyciek posiada identyczne, jak w przypadku ługowania odpadu niealkalizowanego, stężenie soli i tylko nieznacznie podniesiony poziom pH. Po okresie symulującym 10 lat działania opadów atmosferycznych ilość składników wymywanych przez wodę obniża się ok. 8-krotnie. Można zatem wnioskować, że popioły działają hamująco na proces utleniania a sam proces ługowania skutecznie blokują. W końcowej fazie badań stężenie soli wymywanych z odpadów uzupełnionych popiołem jest 35-krotnie niższe od stężenia soli wymywanych z odpadu nie alkalicznego i ma nadal tendencję malejącą. Odczyn wody wymywanej z odpadu mieszanego z popiołami jest słabo alkaliczny i nie może stanowić zagrożenie dla środowiska. Dodatkowymi zaletami jest obniżenie filtrowalności ośrodka wypełnionego popiołem, który dodany w ilości 30% wypełnia ściśle przestrzenie międzyziarnowe gruboziarnistego odpadu. Należy zaznaczyć, że już 10% dodatek popiołu do młynowych odpadów węglowych skutecznie hamował zakwaszenie i wymywanie soli. Wydaje się jednak, że ze względu chociażby na oszczędność przestrzeni składowania należy stosować dodatek 30%. Wykonane badania stanowią dowód na to, że stosowanie popiołów jako dodatku do odpadów zawiera-

jących piryty nawet o bardzo wysokich koncentracjach skutecznie hamuje proces ługowania i zapobiega groźnym dla środowiska wodnego wyciekom ze składowiska. Wykonane obserwacje i badania zostały ujęte w propozycji nowego bezpiecznego dla wód gruntowych składowania odpadów powęglowych, zwłaszcza o podwyższonej zawartości siarki [19]. Należy zaznaczyć, że obserwacje imitujące infiltrację wody przez zwał odpadu przeprowadzono w warunkach symulujących okres 10-letni. Wydaje się, że pełną gwarancję zabezpieczenia środowiska w przypadku odpadów o szczególnie wysokiej zawartości piryków uzyskać można pokrywając powierzchnię zwałowiska szczelną wykładziną nie przepuszczającą wody i ograniczającą dopływ powietrza. Doświadczenia w wykonywaniu takich wykładzin pozyskano w toku prac koordynowanych przez GIG a opracowanych przez Instytut Budownictwa Wodnego PAN w Gdańsku [21]. Mimo, że ilość kwasu jaka może być wytworzona z piryty zawartego w młynowych odpadach węglowych blisko 3 krotnie przekracza zdolności neutralizacji popiołu dodanego w ilości 30% to jednak w warunkach symulowanych "życia" składowiska stwierdzono, że co najmniej przez 10 lat można zapobiegać skażeniu środowiska. Można na tej podstawie stwierdzić, że odpady zawierające 3-krotnie mniej siarki (ok. 10%) wymieszane z popiołem zostaną trwale zneutralizowane. Przykrycie ich powierzchni po zakończeniu składowania wykładziną kompozytową z warstwą trawiastą powinno dać dodatkową gwarancję bezpieczeństwa a równocześnie stanowi ochronę przed erozją i jest czynnikiem wprowadzającym zieleni na teren składowiska. Należy podkreślić, że wykładziny popiołowe tzw. kompozyty krzemianowo-popiołowe są 3 do 5-krotnie tańsze od wykładzin tradycyjnych.

Powyższa koncepcja składowania odpadów wymaga opracowania projektu technologii oraz wyposażenia technicznego zapewniającego przebieg całego procesu wg warunków zbliżonych do warunków modelowych.

Wnioski

1. Odpady powęglowe o wysokiej zawartości piryty składowane w sposób niewłaściwy mogą stanowić zagrożenie dla środowiska w rejonie składowania; zwłaszcza w warunkach dostępu tlenu i świeżej wody do materiału składowanego.
2. Tradycyjne sposoby zabezpieczania zwału przez uszczelnianie dna i skarp zwałowiska ewentualnie z następującym jednorazowym zatopieniem składowanych piryków nie gwarantują bezpieczeństwa.
3. Zabezpieczenie środowiska wodnego przed wyciekami ze składowiska odpadów pirytonośnych może być osiągnięte przez:
 - obniżenie koncentracji piryty w składowanym odpadle
 - nadanie składowanemu materiałowi trwałego alkalicznego charakteru, przez komponowanie odpowiedniej mieszaniny

- izolację uniemożliwiającą kontakt odpadów ze świeżą wodą i powietrzem.
4. Skuteczną, wypróbowaną w modelowych warunkach metodą może okazać się zabezpieczenie środowiska przed wyciekami z odpadów przez dodatek alkalicznych popiołów. Zaletami tego rozwiązania są:
 - obecność w wycieku wyłącznie soli rozpuszczalnych, których ilość w odpadzie jest na ogół niewielka,
 - trwałe przerwanie reakcji utleniania pirytu i łańcucha reakcji wynikowych,
 - lepsze wykorzystanie przestrzeni przeznaczonej do składowania przez upakowanie odpadów powęglowych i elektrownianych,
 - ograniczenie ilości filtrującej wody w wyniku uszczelnienia warstwy odpadów popiołem.
 5. Odzysk z odpadów części pirytu w postaci koncentratu gwarantuje, że przy zachowaniu warunków zagęszczania i utrzymania właściwych kształtów bryły składowiska samolączne składowanie z popiołami stanowi wystarczające zabezpieczenie środowiska wodnego.
 6. W przypadku gdy popiołowe składniki alkalizujące są w stanie zneutralizować tylko część kwasu jaki potencjalnie może się wytworzyć podczas utleniania pirytów nieodzowne jest powierzchniowe uszczelnienie składowiska odpowiednią wykładziną. Z wielu względów najkorzystniejsze wydaje się stosowanie tzw. krzemianowanych popiołów.
 7. W odpadach powęglowych, FeS_2 występuje w wielu odmianach teksturalnych i strukturalnych. Badania różnicujące zachowanie tych odmian w procesie ługowania oraz badania możliwości wydzielania ich z odpadów stanowią bardzo istotny element doskonalenia metod ochrony środowiska w rejonie składowania odpadów powęglowych. Niewątpliwie biorąc pod uwagę zmniejszony koszt składowania, pozyskiwanie koncentratów pirytowych jako surowca siarkonośnego może być ekonomicznie uzasadnione.

Literatura

1. Baker R.A., Wilshire A.G.: Microbiological factor in acid mine drainage formation. Mellon Institute, Carnegie-Mellon University, Program Number FWQA Grant No 140100KN, July 1970.
2. Colmer A.R., Ninkle M.E.: The role of microorganisms in acid mine draining. A preliminary report. Science, 106 2751 (1947) 253-258.
3. Dwiredy K.K., Bhuret M.C., Jayaram K.M.V.: Heap and bacterial leaching tests on sample of low grade uranium ore from Keruadungri, Singhbhum district, Bihar. "NML Techn.J".1972,14 2,72-75.
4. Olson G.J. i in.: Impact of western coal mining. II Microbiological studies, Water Research 13 11 (1979) 1033-1041.
5. Le Roux N.W., North A.A., Wilson J.C.: Bacterial oxidation of pyrite, Proc. of 10-th International Mineral Processing Congress (IMPC), London 1973, Paper 45. The Institution of Mining and Metallurgy 1973.

Errata

Rysunki do artykułu: Girczyś J., Nowak Z., Romańczyk E. "Problem bezpiecznego dla wód gruntowych składowania zasiarczonych odpadów powęglowych."

itów
9-170.

li-
micz-

węg-

r.
iar-

r-
ruku.
tna.

wych
nie

aw

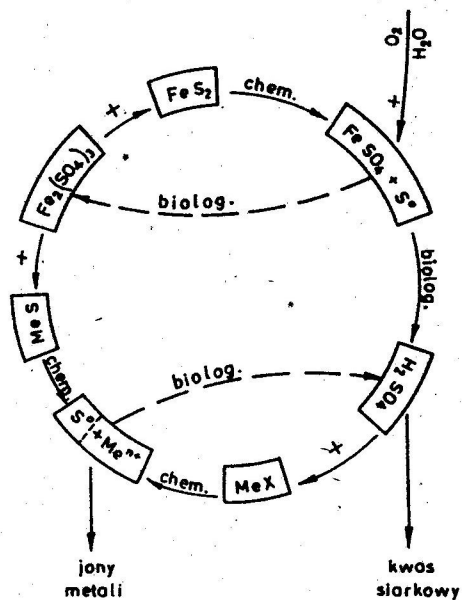
aj

lo-

ind

d

ted



Rys. 1. Cykl reakcji w zwale odpadów zawierających piryt.
Cycle of reactions in dump of pyrite-bearing coal mine tailings.

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Гирчис, З.Новак, Э.Романчык, 1988. Безопасная проблема хранения послеугольных отходов с повышенным содержанием пирита для грунтовых вод. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 37-46.

В работе определяется механизм выщелачивания водой в присутствии кислорода угольных отходов, содержащих пирит. Названный механизм послужил основой в решении вопроса противодействия загрязнению естественной среды перед вытеканием фильтрующей воды через отвалы пиритосных отходов. Представлены также результаты модельных экспериментов и условия безопасного хранения отходов с повышенным содержанием пирита.