

Jasiewicz C., Antonkiewicz J., 2009. Wybrane właściwości odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego w aspekcie możliwości ich rekultywacji i zagospodarowania przyrodniczego. *Problemy Ekologii Krajobrazu*, T. XXIV. 157–162.

Wybrane właściwości odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego w aspekcie możliwości ich rekultywacji i zagospodarowania przyrodniczego

Selected properties of furnace waste and carbide lime considering their potential reclamation and environmental management

Czesława Jasiewicz, Jacek Antonkiewicz

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Katedra Chemii Rolnej, al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków,
e-mail: rantonk@cyf-kr.edu.pl

Abstract: Due to intensive development of power industry and acetylene production from carbide arduous wastes are generated, which are deposited on landfills. In place of agricultural production space unproductive areas emerged, i.e. furnace waste and carbide lime landfills, which are an alien element disturbing the landscape stability. Currently, they require endeavours aimed at either removal of these landfills or at least mitigating their negative environmental effects. Therefore, the investigations were conducted to assess the physicochemical properties of furnace waste and carbide lime considering their potential reclamation and environmental management. Considering admissible concentrations of trace elements in post-industrial areas according to soil quality and earth quality standards for groups "B" and "C" as stated in the Regulation of Minister of the Natural Environment [2002], it was found that the analysed wastes do not exceed the admissible values. On the other hand, basing on 6-degree scale of pollution suggested by IUNG it was found that the investigated landfill samples were characterized by natural content of nickel and natural or elevated contents of chromium, zinc, lead, copper and cadmium. The analyzed waste material may be used as a substratum for plants at reclamation and environmental management of other landfills. However, soil forming abilities of the analyzed material should be additionally supported at the reclamation stage by the use of suitable improving admixtures such as e.g. municipal sewage sludge and full agrotechnological measures should be applied.

Key words: dumps, incineration ash, carbide lime

Słowa kluczowe: składowiska, popioły paleniskowe, wapno pokarbidowe

Wstęp

Na skutek intensywnego rozwoju przemysłu energetycznego i produkcji acetyleny z karbidu powstają uciążliwe odpady deponowane na składowiskach (Bender, Gilewska 2004). Na miejscu rolniczej przestrzeni produkcyjnej powstały nieproduktywne powierzchnie, tj. składowiska odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego, które stanowią obcy element, zakłócający harmonię krajobrazu. Wymagają one

aktualnie przedsięwzięć zmierzających, jeśli nie do usunięcia tych składowisk, to przynajmniej do złagodzenia ujemnych skutków wywołanych ich istnieniem (Kowalczyk 1995, Bender, Gilewska 2004). Składowiska budowane w latach ubiegłych bardzo często mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla otaczającego środowiska. Obecnie podejmuje się próby wprowadzenia roślinności pionierskiej w celu obudowy skarp i wierzchołów składowisk. Roślinność ta ma stanowić element poprawiający estetykę terenu przemysłowego (Strzyszc 2004, Antonkiewicz, Radkowski 2006). Biologiczna obudowa ma także na celu m.in. ograniczenie negatywnego oddziaływania składowiska na otaczające środowisko (Rosik-Dulewska, Karwaczyńska 1995, Niemyska-Lukaszuk et al. 2003). Stąd celem podjętych badań była ocena właściwości fizykochemicznych odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego w aspekcie możliwości ich rekultywacji i zagospodarowania przyrodniczego.

Material i metody

Wykorzystanie popiołów paleniskowych i wapna pokarbidowego jako surowców do rekultywacji terenów przemysłowych oceniano m.in. na podstawie właściwości fizykochemicznych wyżej wymienionych odpadów. Analizie poddano łącznie 50 próbek pobranych z głębokości 0–20 cm ze składowisk odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego. Do analiz fizykochemicznych pobrano materiał reprezentujący osadnik III o powierzchni 23 ha, obejmujący trzy kwatery: 1. kwaterę nieczynną LŁ popiołów paleniskowych, pobrano 20 próbek, w tym 10 z czaszy składowiska oraz 10 z obwałowań, 2. kwaterę czynną LŁ popiołów paleniskowych, pobrano 10 próbek, w tym 5 z czaszy składowiska i 5 z obwałowań, 3. kwaterę wapienną – składowisko wapna pokarbidowego, otrzymywanego po produkcji acetyleny, pobrano 10 próbek z czaszy składowiska i 10 próbek z obwałowań. W celu określenia niektórych właściwości fizykochemicznych badanego podłoża oznaczono metodami powszechnie stosowanymi w chemii rolnej i gleboznawstwie (Ostrowska et al. 1991): skład granulometryczny metodą Bouyoucosa-Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego, odczyn w $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl metodą potencjometryczną, zawartość węgla organicznego metodą Tiurina, zawartość przyswajalnego fosforu i potasu metodą Egnera-Riehma i zawartość przyswajalnego magnezu metodą Schachtschabela. Biorąc pod uwagę zagrożenia dla środowiska przyrodniczego, które mogą być związane z podwyższoną zawartością metali ciężkich, w ramach badań oznaczono całkowitą zawartość Cr, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni po uprzednim trawieniu próbek w mieszaninie kwasu azotowego (V) i kwasu chlorowego (VII) o stosunku objętościowym 3:2. Analiza materiału roślinnego obejmowała oznaczenie zawartości wymienionych metali po uprzedniej mineralizacji materiału na „sucho”. Zawartość tych pierwiastków w podłożu i trzcinniku oznaczono metodą ICP-AES (inductively coupled plasma – atomowa spektrofotometria emisyjna oparta na palniku indukcyjnie wzbudzonej plazmy), za pomocą spektrometru sekwencyjnego, model JY-238 Ultrace. Do obliczeń statystycznych wykorzystano program Statsoft 7.1. Wyliczono podstawowe parametry statystyczne: wartość minimalną, maksymalną, średnią i współczynnik zmienności.

Wyniki badań

Szczegółowy opis właściwości fizykochemicznych popiołów paleniskowych i wapna pokarbidowego podano we wcześniejszej pracy Antonkiewicza (2007). Badania składu granulometrycznego wskazują, że popioły paleniskowe cechują się uziarnieniem pylastym, a wapno pokarbidowe odpowiada pyłowi zwykłemu i glinie średniej. Taki skład granulometryczny, a zwłaszcza znaczną zawartość cząstek

pyłowych, można uznać za czynnik korzystny z punktu widzenia zastosowania w rekultywacji terenów przemysłowych bądź innych odpadów. Stwierdzono, że odczyn wapna pokarbidowego wahał się w granicach 9,38–13,46 i był o ponad jednostkę wyższy w porównaniu do popiołów paleniskowych. Popioły paleniskowe charakteryzowały się znacznie wyższą zawartością węgla organicznego aniżeli wapno pokarbidowe. Zawartość przyswajalnego fosforu, potasu i magnezu w badanych próbkach odpadów z punktu widzenia nawozowego była na poziomie wysokim i wyższe zawartości stwierdzono w popiołach paleniskowych. Należy więc uznać, że popioły po spaleniu węgla kamiennego mają z punktu widzenia rekultywacji korzystniejszy skład chemiczny w porównaniu z glebami piaszczystymi.

Całkowita zawartość metali ciężkich w badanych próbkach składowisk wahała się w zakresie: 9,00–46,90 mg Cr; 12,95–158,50 mg Zn; 2,05–52,00 mg Pb; 3,40–56,50 mg Cu; 0,05–2,85 mg Cd; 8,00–49,95 mg Ni · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). W badaniach własnych stwierdzono wyższą zawartość chromu, miedzi i niklu w próbkach z czaszy kwatery popiołów paleniskowych, a niższą w kwaterze wapna pokarbidowego. Natomiast próbki pobrane z czaszy składowiska wapna pokarbidowego były zasobniejsze w cynk, ołów i kadm aniżeli popioły paleniskowe. Średnia zawartość metali ciężkich spotykana w glebach Polski wynosi: 24,0 mg Cr; 32,5 mg Zn; 13,7 mg Zn; 6,6 mg Cu; 0,22 mg Cd; 6,3 mg Ni · kg⁻¹ s.m. (Kabata-Pendias, Pendias 1999, Terelak et al. 2001). Poziom metali ciężkich w próbkach badanych składowisk był zbliżony do wyżej wymienionych wartości.

Biorąc pod uwagę rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Rozporządzenie 2002a), które dopuszcza określone ilości pierwiastków śladowych na terenach przemysłowych (grupa C), można stwierdzić, że badane próbki składowisk zawierały metale ciężkie poniżej dopuszczalnych stężeń. Ponadto uwzględniając dopuszczalne stężenia pierwiastków śladowych (Rozporządzenie 2002a) w poziomach wierzchnich gleb ornych (grupa B) wynoszące: 150 mg Cr; 300 mg Zn; 4 mg Cd; 150 mg Cu; 100 mg Ni; 100 mg Pb · kg⁻¹ s.m. gleby, stwierdzono również, że analizowane próbki badanych składowisk nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi. Jeśli uwzględnimy dopuszczalne stężenia pierwiastków śladowych w glebach średnich (80 mg Cr; 200 mg Zn; 70 mg Pb; 50 mg Cu; 1,0 mg Cd; 50 mg Ni · kg⁻¹ s.m.) określone w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (Rozporządzenie 2002b), to badane próbki składowisk zawierają znacznie mniejsze ilości pierwiastków śladowych, z wyjątkiem kilku próbek dla miedzi i kadmu. Opierając się na 6-stopniowej skali zanieczyszczeń zaproponowanej przez IUNG-PIB (Kabata-Pendias et al. 1995), można stwierdzić, że badane próbki składowisk charakteryzowały się naturalną zawartością niklu (100% badanych prób) oraz naturalną i podwyższoną zawartością chromu, cynku, ołowiu, miedzi i kadmu.

W analizowanym trzcinniku piaszkowym zebranym z kwater popiołów paleniskowych oraz wapna pokarbidowego zawartość metali ciężkich wahała się w zakresie: 0,58–5,71 mg Cr; 9,10–183,00 mg Zn; 0,03–3,37 mg Pb; 0,90–10,80 mg Cu; 0,00–1,39 mg Cd; 0,55–3,64 mg Ni · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). Zawartość ta była bardzo zróżnicowana i największe różnice stwierdzono w przypadku kadmu (V=250,26%), a najmniejsze w przypadku niklu (V=24,14%).

Na podstawie zaproponowanych przez IUNG-PIB (Kabata-Pendias et al. 1993) progowych zawartości metali śladowych dokonano oceny analizowanego materiału roślinnego dla celów przemysłowych: Cd > 0,5; Zn > 100; Pb > 10; Cu > 30; Ni > 50 mg · kg⁻¹ s.m. W przypadku chromu dopuszczalna zawartość w roślinach na cele paszowe wynosi 20 mg · kg⁻¹ s.m. (Preś, Kinal 1996). Stosując powyższe kryteria, stwierdzono niskie zawartości metali ciężkich w roślinach, co świadczy o ich małej rozpuszczalności i fitoprzyswajalności. Bezpośrednią przyczyną niskiej bioprzyswajalności metali ciężkich była ich słaba rozpuszczalność w podłożu kwater. Wysoki odczyn podłoża składowisk oraz interakcje zachodzące pomiędzy metalami śladowymi a kationami wapnia, magnezu i sodu ograniczają pobieranie przez rośliny metali ciężkich (Kabata-Pendias et al. 1987). W niniejszych badaniach stwierdzono, że zawartość chromu i niklu w roślinach pobranych ze składowisk popiołów paleniskowych, była znacznie wyższa aniżeli w kwaterze wapna pokarbidowego. W przypadku cynku odnotowano wyższe zawartości tego pierwiastka

w roślinach pobranych z czaszy składowiska wapna pokarbidowego (w czterech próbkach zawartość cynku przekroczyła $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), natomiast w roślinach występujących w kwaterach popiołów paleniskowych zawartość tego metalu nie przekraczała $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Prezentowane wyniki wskazują, że zawartość metali ciężkich w roślinności na składowiskach była niższa od ilości w roślinach łąkowych na terenie Polski (Falkowski et al. 2000). W doświadczeniu Antonkiewicza (2005) stwierdzono również niskie zawartości metali ciężkich w mieszance traw uprawianej na popiele paleniskowym. Zaś wysokie zawartości chromu i ołowiu, a niskie cynku, miedzi, kadmu i niklu w roślinności występującej na haldzie popiołów paleniskowych odnotowali Andruszczak et al. (1981).

Uwzględniając ilości metali ciężkich w materiałach odpadowych, stwierdzono, że mogą być wykorzystywane jako podłoże dla roślin polecanych do rekultywacji i biologicznego zagospodarowania

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w roślinach i próbkach badanych kwater [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$]
Table 1. Content of heavy metals in plants and the investigated sample quarters [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$]

	Roślina	Całk.*	Roślina	Całk.*	Roślina	Całk.*
Kwaterny popiołów paleniskowych						
Metal	Cr		Zn		Pb	
Min.	0,59	9,00	9,10	12,95	0,03	2,05
Maks.	5,71	44,20	30,10	100,00	2,23	22,85
Śred.	1,27	29,88	16,56	49,12	0,58	10,83
V%	74,58	24,06	32,07	45,57	100,47	45,14
Metal	Cu		Cd		Ni	
Min.	0,90	3,40	0,00	0,05	0,63	8,00
Maks.	8,81	56,50	0,12	0,85	3,64	49,95
Śred.	3,26	38,61	0,02	0,11	1,48	36,18
V%	71,06	29,59	172,04	139,13	60,34	26,22
Kwaterna wapna pokarbidowego						
Metal	Cr		Zn		Pb	
Min.	0,58	9,85	9,57	37,15	0,30	8,90
Maks.	1,14	46,90	183,00	158,50	3,37	52,00
Śred.	0,92	23,31	43,37	68,27	1,45	23,11
V%	15,39	46,74	127,36	47,29	64,32	55,68
Metal	Cu		Cd		Ni	
Min.	1,02	9,75	0,00	0,05	0,55	11,35
Maks.	10,80	55,50	1,39	2,85	1,37	38,30
Śred.	2,99	30,66	0,13	0,80	0,92	24,52
V%	82,63	47,20	250,26	115,03	24,14	42,57

*całkowita zawartość w odpadach

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Author's study.

terenów przemysłowych. Ze względu na znaczne różnice w zawartości metali ciężkich w badanych odpadach, niezbędne jest określenie ich zawartości w konkretnych próbach odpadów, które będą stosowane w rekultywacji biologicznej. Wymóg ten powinien być obligatoryjny.

Zastosowanie wyłącznie popiołów paleniskowych, wapna pokarbidowego na terenie przemysłowym czy też innych składowiskach odpadów nie będzie stwarzać zagrożenia ze strony metali ciężkich, ale użycie ich bez ziemi mineralnej, humusu, torfu i innych substratów organicznych lub organiczno-mineralnych będzie utrudnione. Trudności te wynikają m.in. z wysokiego pH odpadów lub dużego zasolenia niekorzystnie oddziałującego na rośliny zwłaszcza w pierwszych latach rekultywacji. Dlatego aby zwiększyć zdolność glebotwórczą badanego materiału (odpadu), powinno się wspomagać rekultywację stosowaniem odpowiednich dodatków ulepszających, np. komunalnego osadu ściekowego, oraz pełnej agrotechniki.

Wnioski

1. Skład granulometryczny, odczyn oraz zawartość węgla, azotu i przyswajalnych składników pokarmowych w popiołach paleniskowych i w wapnie pokarbidowym nie będą stanowić zagrożenia dla środowiska w przypadku użycia ich jako materiału rekultywacyjnego.

2. Uwzględniając dopuszczalne stężenia pierwiastków śladowych na terenach przemysłowych (grupa C), stwierdzono, że analizowane próbki badanych odpadów nie przekraczają dopuszczalnych zawartości.

3. Zawartość metali ciężkich w badanym materiale roślinnym była niższa od zaproponowanych przez IUNG-PIB progowych ilości metali śladowych w roślinach.

4. Badane materiały odpadowe (popiół paleniskowy, wapno pokarbidowe) mogą być wykorzystywane jako podłoże dla roślin polecanych do biologicznego zagospodarowania terenów przemysłowych.

Literatura

- Andruszczak E., Strączyński S., Żurawski H., Pabin J., Kamińska W. 1981. Właściwości fizyczne i chemiczne popiołów z hałdy Elektrociepłowni Czechnica oraz skład chemiczny roślin zasiedlających hałdę. *Roczn. Glebozn.* 32, 2, s. 25–35.
- Antonkiewicz J. 2005. Utilisation of sewage sludge for biological management of ash disposal site. Content of selected heavy metals in plants. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 12, 3, s. 209–215.
- Antonkiewicz J. 2007. Ocena zawartości metali ciężkich w trzcinniku piaskowym występującym na składowiskach odpadów paleniskowych i wapna pokarbidowego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 518, s. 11–22.
- Antonkiewicz J., Radkowski A. 2006. Przydatność wybranych gatunków traw i roślin motylkowatych do biologicznej rekultywacji składowisk popiołów paleniskowych. *Annales UMCS, Sec. E*, 61, s. 413–421.
- Bender J., Gilewska M. 2004. Rekultywacja w świetle badań i wdrożeń. *Roczn. Glebozn.* 55, 2, s. 29–46.
- Falkowski M., Kukułka I., Kozłowski S. 2000. Właściwości chemiczne roślin łąkowych. *Wyd. AR, Poznań*, s. 132.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. *Wyd. Nauk. PWN, Warszawa*, s. 398.
- Kabata-Pendias A., Piotrowska M. 1987. Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. *Puławy, P(33), IUNG*, s. 1–46.

- Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T. 1993. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. Puławy, P. (53), IUNG, s. 20.
- Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach T., Filipiak K. et al. 1995. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb – metale ciężkie, siarka i WWA. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Bibliot. Monit. Środ., Warszawa, s. 41.
- Kowalczyk A. 1995. Zasady lokalizowania składowisk odpadów w aspekcie wód podziemnych. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 1, s. 24–27.
- Niemyska-Lukaszuk J., Nicia P., Ciarkowska K., Zadrożny P. 2003. Oddziaływanie składowiska odpadów komunalnych na wybrane właściwości gleb. Acta Agraria et Silv., Ser. Agr. 40, s. 111–119.
- Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. 1991. Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog. Wyd. IOŚ, Warszawa, s. 334.
- Preś J., Kinal S. 1996. Aktualne spojrzenie na sprawę zaopatrzenia zwierząt w mikroelementy. Zesz. Probl., PNR 434, s. 1043–1061.
- Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U. 1995. Wpływ składowisk odpadów komunalnych na środowisko wodne oraz próby minimalizacji tego stanu. Mat. XVI Symp. „Problemy ochrony, zagospodarowania i rekultywacji antropogenicznych zbiorników wodnych”, s. 285–300.
- Rozporządzenie 2002a. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. nr 165 z 2002 r., poz. 1359).
- Rozporządzenie 2002b. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę (Dz.U. nr 37, z 2002 r., poz. 344).
- Strzyszczyk Z. 2004. Bezglebowa metoda rekultywacji terenów poprzemysłowych w woj. śląskim osiągnięcia i zagrożenia. Roczn. Glebozn. 55, 2, s. 405–418.
- Terelak H., Tujka A., Motowicka-Terelak T. 2001. Trace element content (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in farm-land soils in Poland. Arch. Ochr. Środ. 27, 4, s. 159–174.