

# PERSPEKTYWY EFEKTYWNEGO OCZYSZCZANIA WÓD DOŁOWYCH W GÓRNICTWIE

Agata KOWALCZYK-PASEK, Wioletta M. BAJDUR

**Streszczenie:** Efektywne zastosowanie nowosyntezowanych polielektrolitów z odpadów polimerowych w procesach oczyszczania ścieków w przemyśle powoduje zainteresowanie jakością wód w różnego rodzaju procesach przemysłowych. Ponieważ wzrasta upowszechnianie nowych technologii oczyszczania różnego rodzaju ścieków niezbędna staje się dokładna analiza i ocena jakości wód i ścieków. Dobór polielektrolitów do oczyszczania określonego rodzaju ścieków jest uzależniony od oceny ich wskaźników zanieczyszczeń środowiska. W artykule przedstawiono analizę porównawczą i ocenę jakości wód dołowych kopalni węgla kamiennego „Kazimierz – Juliusz” pobranych z osadników „Kazimierz” i „Juliusz” w celu doboru odpowiedniego polielektrolitu do zaplanowanego w oczyszczania tych wód.

**Słowa kluczowe:** wskaźniki zanieczyszczeń wód, ocena jakości wód dołowych kopalni węgla kamiennego, perspektywa oczyszczania wód kopalnianych

## 1. Wprowadzenie

Podziemna eksploatacja złóż węgla kamiennego pociąga za sobą konieczność prowadzenia ciągłego odwadniania wyrobisk górniczych i rozwiązywania problemu zagospodarowania wód zasolonych. Wody podziemne pochodzące z różnych poziomów wodonośnych mają zróżnicowaną mineralizację, szczególnie w zakresie chlorków i siarczanów. Wody dołowe, biorąc pod uwagę ich właściwości fizykochemiczne można wykorzystywać do zasilania sieci rurociągów przeciwpożarowych, do wytwarzania emulgatu popiołowo – wodnego oraz posadzki hydraulicznej. W ostatnich dwóch przypadkach, co ma istotne znaczenie, stosowane są wody dołowe o największej mineralizacji.

Eksploatacja pokładów węgla kamiennego powoduje konieczność wytlaczania na powierzchnię olbrzymich ilości wód kopalnianych, w efekcie występowania zjawisk przyrodniczych, takich jak pozioma i pionowa strefowość hydrogeochemiczna w obrębie danego basenu węglowego. Wody powierzchniowe Polski przyjmują około 3,5 mln m<sup>3</sup>/d zrzutowych wód kopalnianych [1,2].

Gospodarka zasolonymi wodami kopalnianymi charakteryzuje się bardzo dużym zróżnicowaniem w zależności od wielkości, lokalizacji oraz stanu technicznego kopalni. Czynniki te decydują o ilości i jakości wód kopalnianych, jakie są odprowadzane z wyrobisk górniczych do odbiorników powierzchniowych oraz o ilości i jakości ścieków technologiczno-bytowych odprowadzanych z tych kopalni. W obrębie danej kopalni zasolenie wód dołowych jest uzależnione również od głębokości prowadzonej eksploatacji. Wraz ze wzrostem głębokości eksploatacji obserwuje się wzrost mineralizacji wód oraz zmniejszenie ilości wód kopalnianych [3]. Wytlaczane na powierzchnię wody kopalniane są mieszaniną składającą się z wód posadzki płynnej, wód z rurociągów przeciwpożarowych, z przodków i dopływów naturalnych. Wody dopływające do wyrobisk górniczych KWK

„Kazimierz-Juliusz” odprowadzane są grawitacyjnie systemem rurociągów do przekopów i chodników wodnych na poszczególnych poziomach. W kopalni zainstalowane są dwa niezależne systemy odwadniania, związane z dwoma rejonami kopalni: Kazimierz i Juliusz. Wody pochodzące z dopływu naturalnego częściowo mieszają się na drodze spływu z wodami technologicznymi. Kopalnia nie pobiera wody pitnej i przemysłowej z ujęć powierzchniowych czy studni głębinowych. Woda do celów przemysłowych jest pobierana z osadnika wód kopalnianych w rejonie Juliusz poprzez własną przepompownię oraz wodę wypompowaną w rejonie Kazimierz. Zróżnicowana jakość wód w obu rejonach kopalni determinuje ich wykorzystanie. Kopalnia wykorzystuje do celów własnych większość (od 83 do 100 %) wód wypompowanych z Rejonu Juliusz i część wód z Rejonu Kazimierz (od 8 do 27%). W związku z planowanym wykorzystaniem nowych polielektrolitów syntetycznych do oczyszczania wód dołowych kopalni w artykule przedstawiono ocenę jakości tych wód [4-11].

## 2. Materiały i metody badań

Materiał badawczy stanowiły wody dołowe z Kopalni Węgla Kamiennego „Kazimierz – Juliusz” pobrane z osadników „Kazimierz” i „Juliusz” [12].

Kopalnia „Kazimierz-Juliusz” jest obecnie kopalnią jednoruchową prowadzącą eksploatację w obrębie Rejonu Kazimierz. Obejmuje on partie Feliks Wschód i Feliks Zachód (północna część obszaru górniczego „Juliusz I”) oraz partię M-3 wydzieloną z Rejonu Juliusz. Rejon „Juliusz” został zlikwidowany w 1996 roku. Umowną granicą pomiędzy Rejonem Kazimierz a Rejonem Juliusz jest warstwica -123 m w pokładzie 510.

Złoże kopalni „Kazimierz-Juliusz” eksploatowane jest od XIX wieku. Wraz z rozwojem frontów i schodzeniem z eksploatacją na większe głębokości, budowane były kolejne poziomy wydobywcze. Obecnie złoże eksploatowane jest w pokładzie 510 w partii Maczki-3 oraz Feliks z poziomu wydobywczego poziom IV, który położony jest na głębokości 573 m (rzędna -306 m). Pozostałe czynne poziomy spełniają funkcje pomocnicze i wentylacyjne.

Kopalnia „Kazimierz-Juliusz” należy do kopalń o niezbyt dużych dopływach naturalnych. Dopływy wody wynosiły w 2008 roku średnio 6,237 m<sup>3</sup>/min.

Kopalnia nie pobiera wody pitnej i przemysłowej z ujęć powierzchniowych czy studni głębinowych. Woda do celów przemysłowych jest pobierana z osadnika wód kopalnianych w rejonie Juliusz poprzez własną przepompownię oraz wodę wypompowaną w rejonie Kazimierz. Zróżnicowana jakość wód w obu rejonach kopalni determinowała dotychczas ich wykorzystanie. Kopalnia wykorzystywała do celów własnych większość (od 83 do 100 %) wód wypompowanych z Rejonu Juliusz i część wód z Rejonu Kazimierz (od 8 do 27%).

### Rejon Juliusz

W Rejonie Juliusz wody wypompowane są z poziomu -123 m szybem Karol. Na powierzchni wody kierowane są do osadnika Juliusz o pojemności 70 000 m<sup>3</sup> i powierzchni 1,9 ha. Ze względu na niską mineralizację wykorzystuje się większość wód wypompowywanych z tego rejonu. Przez przepompownię wody kierowane są do przygotowania podsadzki i uzupełnienia płuczki. Pozostała część wód z dopływu naturalnego do poziomu -123 m kierowana jest na poziom 573 m (IV) w Rejonie Kazimierz.

### Rejon Kazimierz

W Rejonie Kazimierz wody wypompowywane są z poziomu III szybem Kazimierz I. Ze względu na wysoką mineralizację zbiorczych wód (rzędu 10 g/l), wykorzystywana jest

tylko część wód kopalnianych (od 8 do 27 %). Na powierzchni wody kierowane są do zbiornika Kazimierz o pojemności 110 000 m<sup>3</sup> i powierzchni 3,18 ha, skąd część wód kierowana jest do przygotowania podsadzki.

Niewykorzystana część wód kopalnianych odprowadzana jest rurociągiem Ø 400 mm do osadnika wód dołowych Ws 61/76, zlokalizowanego w Rejonie „Kazimierz”. Zadaniem osadnika, oddanego do ruchu w roku 1979, jest oczyszczenie wód kopalnianych z zawiesiny mechanicznej. Osadnik jest zbiornikiem nadpoziomowym w stosunku do rzeki i terenu komunalnej oczyszczalni ścieków „Kazimierz”, oraz podpoziomowym w stosunku do zrekultywowanego zwałowiska skały płonnej, położonego po jego stronie zachodniej.

Obudowę osadnika wykonano jako groblę ziemną z przepalonej skały płonnej z pobliskiego zwałowiska odpadów pogórnich, posadowioną na gruncie rodzimym. Z uwagi na występujące zjawisko przesiąkania wody przez groblę uszczelniono ją ekranem hydroizolacyjnym, oraz wykonano wokół rowy opaskowe. Szerokość grobli w koronie wynosi około 5,0 m, nachylenie skarpy wewnętrznej 1:3, natomiast zewnętrznej 1:2. Podstawowe parametry zbiornika przedstawione zostały w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka techniczna osadnika „Kazimierz”

<b>Parametr techniczny osadnika</b>	<b>Wartości parametrów</b>
poziom korony grobli osadnika	+ 265,00 m,
poziom zwierciadła wody	+ 263,77 m,
średni poziom dna	+ 260,00 m,
pojemność całkowita	140 000 m <sup>3</sup> ,
pojemność użytkowa	110 000 m <sup>3</sup> ,
pojemność eksploatacyjna	80 000 m <sup>3</sup> ,
powierzchnia	3,18 ha

Osadnik przeznaczony jest do gromadzenia i nie przewiduje się jego czyszczenia. Odpływ wód z osadnika następuje rurociągami spustowymi Ø 500 mm ułożonymi we wschodniej grobli, do otwartego rowu odpływowego biegnącego do rzeki Bobrek. W jego korycie zamontowano układ pomiaru ilości wód kopalnianych. Odprowadzanie niewykorzystanych wód kopalnianych do rzeki Bobrek następuje w oparciu o pozwolenie wodnoprawne wydane przez Wojewodę Śląskiego decyzją z dnia 29.03.2007 roku, ZN ŚR-I-6811/17/07. Zgodnie z orzeczeniem, KWK „Kazimierz – Juliusz” Sp. z o.o. otrzymuje pozwolenie wodnoprawne na wprowadzenie do rzeki Bobrek w km 9+350 nadmiaru niewykorzystanych wód z odwaniania zakładu górnictwa, po oczyszczeniu w osadniku wód dołowych w ilości:

$Q = 3,456 \text{ m}^3/\text{min}$  (ok. 5 000 m<sup>3</sup>/d) w okresie od 31.03.2011 r. do 30.03.2017 r.

Wprowadzane wody winny odpowiadać następującym parametrom:

- zawiesiny ogólne - 35 mg/l i poniżej,
- chlorki - 3 829 mg/l i poniżej,
- siarczany - 500 mg/l i poniżej

W kopalni aktualnie wdrożony jest system zapewnienia jakości zgodny z normą PN-EN ISO 14001:2005. Badania i pomiary wód dołowych w kopalni przeprowadza się zgodnie z procedurą nr 7.9 Gospodarka wodno – ściekowa

Badania i pomiary.

Badania wielkości zanieczyszczeń w ściekach wykonuje się okresowo w punktach wylotowych do wód powierzchniowych. Próbki pobiera pracownik laboratorium obcego próbki są pobierane przez pracowników tegoż laboratorium w obecności pracownika Sekcji Ochrony Środowiska.

Badania wykonywane są jeden raz na miesiąc przez laboratorium kopalni dla wody dołowej, tj:

- wody dla podszadki,
- rzeka przed i za wylotem
- na wylocie do osadnika „Kazimierz”,
- z dopływu naturalnego,
- dla odcieków z podszadki z każdego rejonu, w którym wykorzystywane są odpady energetyczne.

Raz na kwartał laboratorium kopalni wykonuje analizę wód i ścieków tj.:

- wody dołowe na wylocie z osadnika „Kazimierz”
- ścieki z osiedla przy ul. Broniewskiego ( po osadniku Imhoffa),
- ścieki odprowadzone do czyszczalni z terenu kopalni.

Raz na półrocze laboratorium kopalni wykonuje analizę wód i ścieków tj.:

- wody opadowe,
- woda z osadnika Juliusz

Laboratorium obce, akredytowane, wybrane na drodze wyboru oferenta wykonuje 1 raz na kwartał analizy:

- wody dołowej z osadnika „Kazimierz”
- odcieki z podszadki,
- dopływ naturalny,
- woda do podszadki,
- ścieków z osiedla przy ul. Broniewskiego ( po osadniku Imhoffa),
- ścieków odprowadzonych do czyszczalni z terenu kopalni.

Laboratorium obce, akredytowane, wybrane 1 raz na półrocze analizy:

- wody opadowe
- woda z osadnika Juliusz

Laboratorium z poza kopalni, akredytowane wykonuje jeden raz w roku analizę wody z rzeki Bobrek przed i za wylotem oraz badania radiometryczne wód i osadów z osadników „Kazimierz” i „Juliusz”.

Wody z odwodnienia z zakładów górniczych przed zmieszaniem ze ściekami bytowymi, wodami chłodniczymi, wodami opadowymi lub roztopowymi, lub ściekami pochodzącymi ze stacji uzdatniania wody nie powinny zawierać substancji zanieczyszczających w ilościach przekraczających najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń, które są określone w załączniku nr 3 rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. 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 dnia 31 lipca 2006 r.).

Metody zalecane do oznaczania wskaźników jakości wód podziemnych i wskaźników zanieczyszczeń w ściekach nie zawsze mogą być stosowane w analizie wód kopalnianych.

Wody te to bardzo często wody słone i solanki, a nawet silne solanki ze skomplikowanym składem chemicznym. Analiza takich wód wymaga usunięcia lub uwzględnienia wpływu substancji utrudniających oznaczenie poszczególnych składników, przede wszystkim należy uwzględnić tutaj tzw. „tło solne”.

Analizę wykonanych badań wód dołowych sporządzono dla wód pobranych w latach 2008-2012 z dwóch osadników KWK „Kazimierz-Juliusz” w Sosnowcu osadnika Kazimierz i osadnika Juliusz. Oznaczenia zawartości poszczególnych substancji dokonano w laboratorium akredytowanym z częstością według procedury 7.9 „Gospodarka wodno-ściekowa” będącej częścią systemu zapewnienia jakości kopalni zgodnego z normą PN-EN ISO 14001:2005. Badania i pomiary wód dołowych w kopalni przeprowadzono następującymi metodami:

- oznaczenie mętności według PN-EN ISO 7027:2003 nefelometrycznie
- oznaczenie zapachu według PN-72/C-04557 organoleptycznie
- oznaczenie CHZT CrO<sub>2</sub> metodą referencyjną według PN-ISO 15705:2005 spektrofotometrycznie
- oznaczenie BZT 5 O<sub>2</sub> metodą referencyjną według PN-EN 1899-1:2002 PN-EN 25813:1997 miareczkowo
- oznaczenie zawiesiny ogólnej metodą referencyjną według PN-EN 872:2007 wagowo
- oznaczenie azotu ogólnego według PB-28/04.2010 (w oparciu o normę PN-EN ISO 11905-1 :2001) spektrofotometrycznie
- oznaczenie fosforu ogólnego według metody PB-47/04.2010 wyd. II (w oparciu o normę PN-EN ISO 6878:2006/Ap1:2010+Ap2:2010) spektrofotometrycznie
- oznaczenie chlorków według metody referencyjnej PB-87/04.2010 wyd. I (w oparciu o PN-ISO 9297:1994) miareczkowo
- oznaczenie siarczanów według metody referencyjnej PN-ISO 9280:2002 wagowo
- oznaczenie fenoli lotnych (indeksu fenolowego) według metody referencyjnej PB-33/04.2010 wyd. II (w oparciu o PN-ISO 6439:1994) spektrofotometrycznie
- oznaczenie substancji ekstrahujących się eterem naftowym według metody specyficznej PB-40/01 2008 wyd. I wagowo
- oznaczenie substancji ropopochodnych (węglowodorów ropopochodnych) według metody referencyjnej PN-ISO 9377-2:2003 GC-FID – chromatografia gazowa
- oznaczenie pierwiastków metali chromu, cynku, kadmu, miedzi, niklu, ołowiu według metody referencyjnej PN-EN ISO 1185:2009 ICP-OES – absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową
- oznaczenie pierwiastków sodu i potasu metodą referencyjną PN-ISO 9964-3:1994, PN-ISO 9964-3/Ak:1997 FAAS - emisyjna spektroskopia płomieniowa (ESP)
- oznaczenie rtęci według metody referencyjnej PB-76/09.2010 wyd. IV w oparciu o PN-EN 12238:2001 Atomowa Spektrometria Absorpcyjna z Technika Amalgacji Par

### 3. Analiza i dyskusja wyników

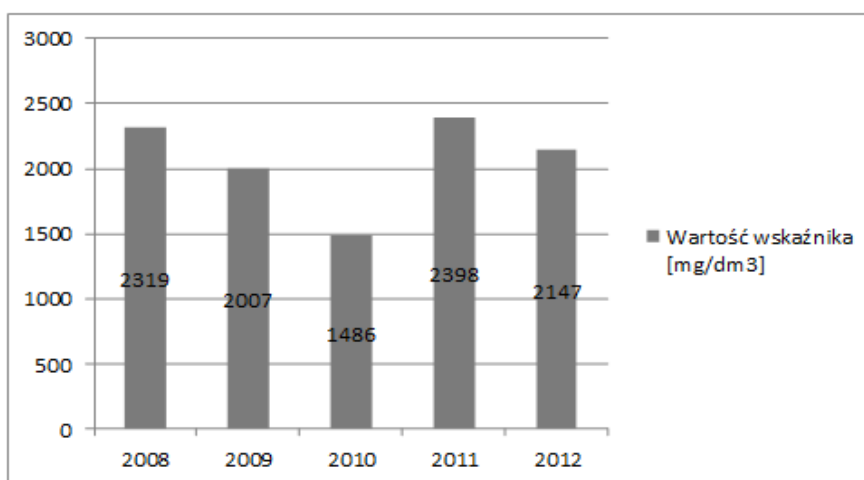
Wody z osadnika Kazimierz charakteryzują się znaczną zawartością jonów Cl<sup>-</sup> i jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Wody te wykazują odczyn słabo kwaśny do obojętnego (pH = 6,2 – 7,0), jak wykazał monitoring Laboratorium Zakładowego.

Wody z osadnika Kazimierz

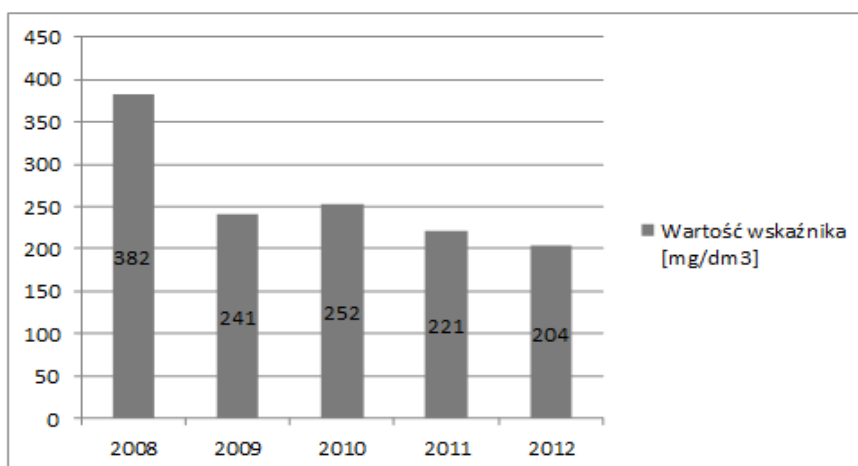
Tab. 2. Wyniki analizy wód dołowych z osadnika „Kazimierz”

Rodzaj wskaźnika	Średnioroczna wartość wskaźnika				
	2008	2009	2010	2011	2012
Barwa po przesącz [mg Pt/dm <sup>3</sup> ]	9,2	7,0	b.d.	b.d.	b.d.
Mętność [mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	6,8	8,0	14,4	7,2	8,6
Zapach Gr./Int.	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R
CHZT-CrO <sub>2</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	47,2	55,3	70,0	46,3	56,8
BZT <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	13,0	13,2	7,9	10,6	11,6
Zawiesina og. [mg/dm <sup>3</sup> ]	b.d.	34,0	18,3	10,7	10,7
Azot ogólny [mg/dm <sup>3</sup> ]	3,3	2,7	1,5	2,6	3,5
Chlorki [mgCl/dm <sup>3</sup> ]	2319	2007	1486	2398	2147
	382	241	252	221	204
Siarczany [mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]					
Fosfor ogólny [mgP/dm <sup>3</sup> ]	0,23	0,10	0,17	0,17	0,15
Sub.ekst.się eterem naft [mg/dm <sup>3</sup> ]	7,2	7,8	5,6	5,0	2,7
Fenole lotne [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,024	0,029	0,025	0,019	0,035
Sód [mgNa/dm <sup>3</sup> ]	518	794	406	1057	1337
Potas [mgK/dm <sup>3</sup> ]	25,4	22,2	77,8	38,2	45,8
Chrom ogólny [mgCr/dm <sup>3</sup> ]	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
Cynk [mgZn/dm <sup>3</sup> ]	0,024	0,035	0,027	p.o.	0,024
Kadm [mgCd/dm <sup>3</sup> ]	0,008	0,005	0,003	p.o.	0,002
Miedź [mgCu/dm <sup>3</sup> ]	0,007	0,008	0,007	0,006	p.o.
Nikiel [mgNi/dm <sup>3</sup> ]	0,042	0,034	0,024	p.o.	p.o.
Ołów	0,064	0,029	0,019	p.o.	p.o.

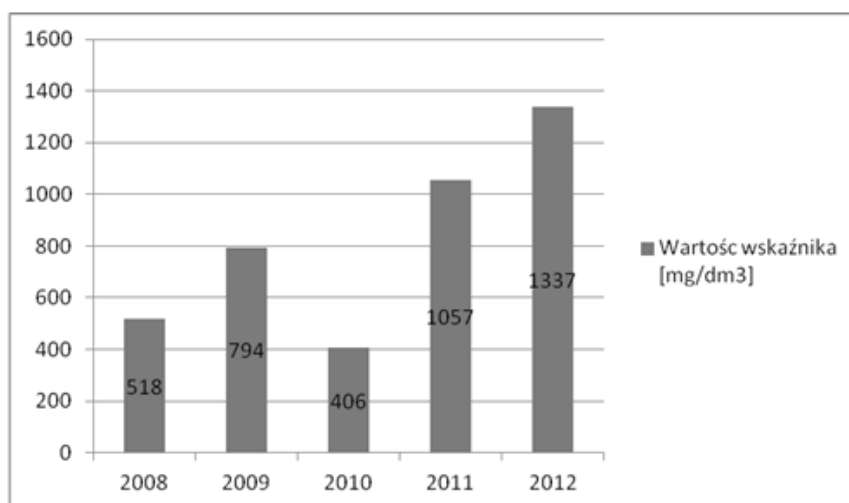
Rodzaj wskaźnika	Średnioroczna wartość wskaźnika				
	2008	2009	2010	2011	2012
[mgPb/dm <sup>3</sup> ]					
rtęć [mgHg/dm <sup>3</sup> ]	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
Sub.ropochodne [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,20	0,21	0,33	0,30	0,12



Rys. 1. Średnioroczne wartości stężenia chlorków w osadniku „Kazimierz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)



Rys. 2. Średnioroczne wartości stężenia siarczanów w osadniku „Kazimierz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)



Rys. 3. Średnioroczne wartości stężenia jonów sodu w osadniku „Kazimierz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)

Wody z osadnika Kazimierz charakteryzują się zawartością zawiesiny, wynoszącą w roku:

- 2009 – 9,1 - 59,0 mg/ dm<sup>3</sup>,
- 2010 – 6,8 – 24,8 mg/dm<sup>3</sup>
- 2011 – 1,8 – 33,6 mg/ dm<sup>3</sup>,
- 2012 – 5,1 – 16,8 mg/ dm<sup>3</sup>.

Ilość zawiesin jest ważnym wskaźnikiem jakości wody i ścieków. Do zawiesin zalicza się substancje nierozpuszczone, pływające lub zawieszony w wodzie. Wartości zawiesiny ogólnej w próbkach pobranych z osadnika „Kazimierz” charakteryzują się dużym różnicowaniem od 1,8 do 59 mg/dm<sup>3</sup>, ale nie stanowią one znaczącego problemu przy gospodarczym wykorzystaniu wód dołowych.

W składzie wód dominują jony Cl<sup>-</sup>, których stężenie wynosiło w roku:

- 2008 – 1624 – 2872 mg Cl/ dm<sup>3</sup>
- 2009 – 1915 – 2172 mg Cl/ dm<sup>3</sup>
- 2010 – 680 – 2695 mg Cl/dm<sup>3</sup>
- 2011 – 2255 – 2766 mg Cl/ dm<sup>3</sup>
- 2012 – 1950 – 2553 mg Cl/ dm<sup>3</sup>.

Zawartość jonów chlorkowych w pobranych próbach z osadnika wykazywała duże różnicowanie. Wartości stężenia jonów Cl<sup>-</sup> zawierały się w granicach 680-2872 mg Cl/dm<sup>3</sup>. Dopuszczalna wartość chlorków w wodzie pitnej zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia wynosi 250 mg Cl/ dm<sup>3</sup>. Chlorki zawarte w wodach dołowych z osadnika „Kazimierz” stanowią największe zagrożenie środowiskowe w procesach uzdatniania. Pomimo spadku wydobywania węgla w rejonie Kazimierz trudno zauważyć proporcjonalny spadek zawartości jonów Cl<sup>-</sup> w wodach dołowych z tego rejonu.

Zawartość jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zmieniała się w przedstawionych poniżej granicach w poszczególnych latach:

- 2008 – 66,8 – 650 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>
- rok 2009 – 232 - 248 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>



rok 2010 – 196 – 293 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>

rok 2011 – 109 – 256 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>

rok 2012 – 195 – 219 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>

Jony siarczanowe w wodach dołowych z osadnika „Kazimierz” charakteryzują się podwyższonym stężeniem. Wartości ich są jednak bardziej wyrównane niż wartości stężeń jonów chlorkowych i nie odbiegają w sposób zasadniczy od wartości dopuszczalnej dla wody pitnej, wynoszącej 250 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>. W omawianych latach jedynie w roku 2008 oznaczona wartość jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wyniosła 650 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>. W pozostałych latach wartości te wahały się w granicach 109 – 293 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / dm<sup>3</sup>. Problem nadmiaru siarczanów można rozwiązać np. mieszając wodę dołową z wodą z sieci wodociągowej. Problem stanowi także zawartość jonów sodowych. Zawartość kationów Na<sup>+</sup> wyniosła w poszczególnych latach:

2008 – 245 – 1021 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2009 – 124,2 - 940 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2010 – 38 – 761 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2011 – 1100 – 1440 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2012 – 1157 – 1504 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

Kationy Na<sup>+</sup> charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem w poszczególnych latach. Ich wartości wahały się w granicach 38 – 1504 mg Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>. Szczególnie zaskakujący jest duży wzrost zawartości tych jonów w osadniku „Kazimierz” w latach 2011-2012. Dopuszczalne stężenie jonów sodu w wodzie pitnej zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia wynosi 200 Na<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>.

Zawartość kationów K<sup>+</sup> w poszczególnych latach wynosiła:

2008 – 9,73 – 49,6 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2009 – 16,8 – 29,6 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2010 – 33 – 153 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2011 – 24,7 – 50,3 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

2012 – 31,0 – 71,0 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>

Zawartość jonów potasu wykazuje również duże zróżnicowanie i wahało się w omawianych latach w granicach 9,73 – 153 mg K<sup>+</sup> / dm<sup>3</sup>. Kationy K<sup>+</sup> nie stanowią jednak znaczącego problemu w gospodarczym wykorzystywaniu wód dołowych.

Zawartość jonów metali ciężkich wynosi poniżej wartości metody oznaczalności lub niewiele ją przekracza.

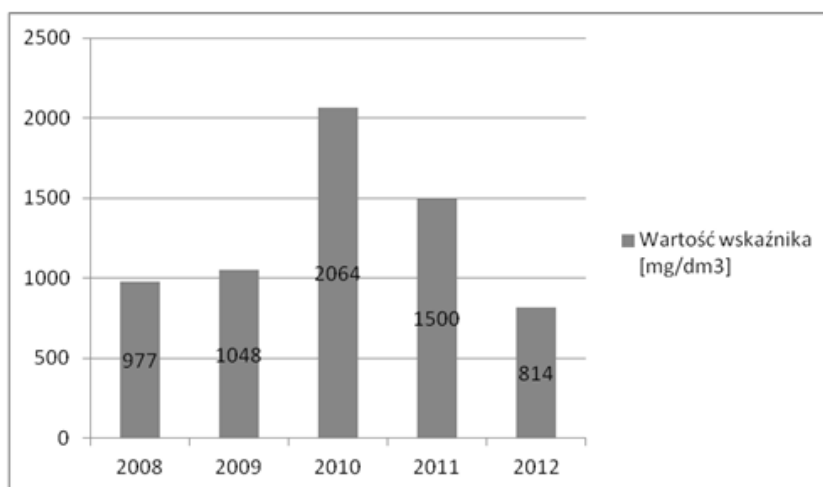
W omawianych latach CHZT oznaczane metodą dwuchromianową kształtowało się w granicach 13,8 – 78 mg O<sub>2</sub>/ dm<sup>3</sup>, a BZT 5 w granicach 5,01 – 20,0 mg O<sub>2</sub>/ dm<sup>3</sup>

#### Wody z osadnika Juliusz

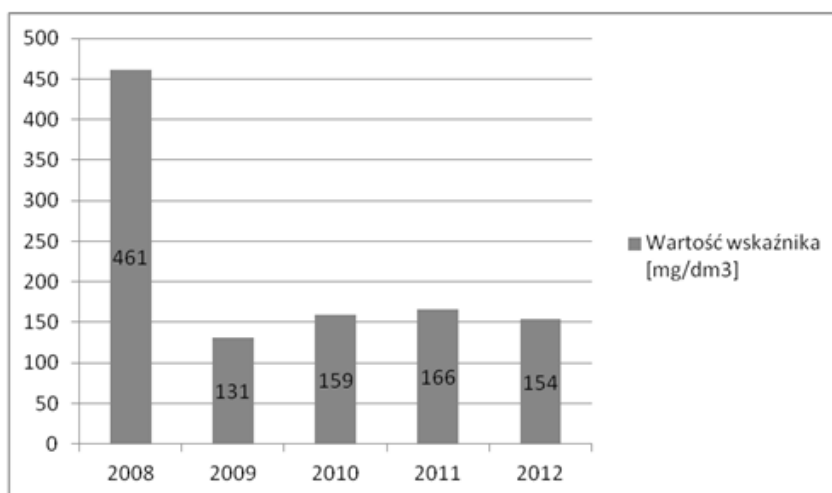
Tab. 3. Wyniki analizy wód dołowych z osadnika „Juliusz”

Rodzaj wskaźnika	Średnioroczna wartość wskaźnika				
	2008	2009	2010	2011	2012
Barwa po przesącz [mg Pt/dm <sup>3</sup> ]	10,0	17,0	b.d.	b.d.	b.d.
Mętność [mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	8,0	3,8	14,4	3,6	14,0
Zapach Gr./Int.	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R	Z1R G1R

Rodzaj wskaźnika	Średnioroczna wartość wskaźnika				
	2008	2009	2010	2011	2012
CHZT-CrO <sub>2</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	30,9	36,4	47,0	41,5	25,0
BZT <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> [mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	8,1	9,4	15,7	9,2	6,3
Zawiesina og. [mg/dm <sup>3</sup> ]	b.d.	34,0	23,3	16,0	14,4
Azot ogólny [mg/dm <sup>3</sup> ]	3,7	2,2	0,8	2,8	3,5
Chlorki [mgCl/dm <sup>3</sup> ]	977	1048	2064	1500	814
	461	131	159	166	154
Siarczany [mgSO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]					
Fosfor ogólny [mgP/dm <sup>3</sup> ]	0,13	0,13	0,16	0,07	0,10
Sub.ekst.się eterem naft [mg/dm <sup>3</sup> ]	5,7	5,6	3,0	6,2	4,8
Fenole lotne [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,030	0,032	0,015	0,018	0,046
Sód [mgNa/dm <sup>3</sup> ]	363	470	542	642	477
Potas [mgK/dm <sup>3</sup> ]	45,5	22,2	23,6	17,4	15,7
Chrom ogólny [mgCr/dm <sup>3</sup> ]	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
Cynk [mgZn/dm <sup>3</sup> ]	0,030	0,037	p.o.	0,045	0,020
Kadm [mgCd/dm <sup>3</sup> ]	0,003	0,005	p.o.	p.o.	0,001
Miedź [mgCu/dm <sup>3</sup> ]	0,015	0,009	p.o.	0,007	0,005
Nikiel [mgNi/dm <sup>3</sup> ]	0,016	0,024	p.o.	p.o.	p.o.
Ołów [mgPb/dm <sup>3</sup> ]	0,030	0,023	0,050	p.o.	p.o.
Rtęć [mgHg/dm <sup>3</sup> ]	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
Sub.ropopochodne [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,20	0,21	0,33	0,30	0,12



Rys. 4. Średnioroczne wartości stężenia chlorków w osadniku „Juliusz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)



Rys. 5. Średnioroczne wartości stężenia siarczanów w osadniku „Juliusz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)

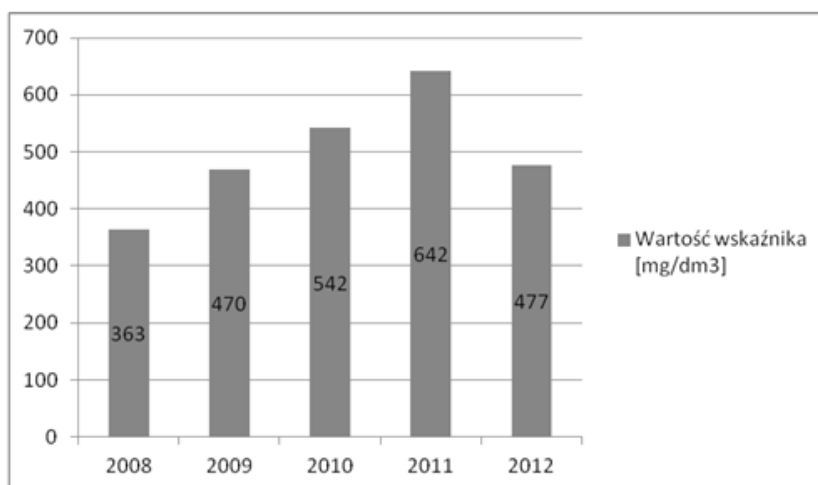
Wody z osadnika Juliusz charakteryzują się znaczną zawartością jonów  $\text{Cl}^-$  i jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ . Wody te wykazują odczyn słabo kwaśny do obojętnego ( $\text{pH} = 6,5 - 7,0$ ) [monitoring Laboratorium Zakładowego] i charakteryzują się zawartością zawiesiny, wynoszącą w roku:

2009 – 2,0 - 44,5  $\text{mg/dm}^3$ ,

2010 – 15  $\text{mg/dm}^3$

2011 – 1,6 - 4,0  $\text{mg/dm}^3$ ,

2012 – 14,4  $\text{mg/dm}^3$ .



Rys. 6. Średnioroczne wartości stężenia jonów sodu w osadniku „Juliusz” lata 2008-2012 (opracowanie własne na podstawie materiałów źródłowych KWK)

Wartości zawiesiny ogólnej w próbkach pobranych z osadnika „Juliusz” charakteryzują się dużym zróżnicowaniem od 1,6 do 44,5 mg/dm<sup>3</sup>, jednak wartości te są mniejsze niż w próbkach pobranych z osadnika „Kazimierz”. Podobnie jak w osadniku „Kazimierz” nie stanowią one znaczącego problemu przy gospodarczym wykorzystaniu wód dołowych.

W składzie wód dominują jony Cl<sup>-</sup>, których stężenie wynosiło w poszczególnych latach:

- 2008 – 925 – 1026 mg Cl/dm<sup>3</sup>
- 2009 – 888 – 1294 mg Cl/dm<sup>3</sup>
- 2010 – 2064 mg Cl/dm<sup>3</sup>
- 2011 – 695 – 1720 mg Cl/dm<sup>3</sup>
- 2012 – 814 mg Cl/dm<sup>3</sup>.

Zawartość jonów chlorkowych w pobranych próbkach z osadnika „Juliusz” wykazywała również duże zróżnicowanie, jednak wahania te były mniejsze niż w próbkach z osadnika „Kazimierz”. Wartości stężenia jonów Cl<sup>-</sup> zawierały się w granicach 695-2064 mg Cl/dm<sup>3</sup>. Należy tu zaznaczyć, że w rejonie Juliusz zaniechano wydobycia od 1996 roku.

Dopuszczalna wartość chlorków w wodzie pitnej zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia wynosi 250 mg Cl/ dm<sup>3</sup>. Chlorki zawarte w wodach dołowych z osadnika „Juliusz” stanowią, podobnie jak w przypadku osadnika „Kazimierz”, największe wyzwanie w procesach uzdatniania. Pomimo wysokich stężeń chlorków wody dołowe z tego osadnika wykorzystywane są przez kopalnie do własnych potrzeb w granicach 83-100% .

Zawartość jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w poszczególnych latach zmieniała się następująco:

- 2008 – 106 – 816 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup>
- 2009 – 53 - 176 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup>
- 2010 – 159 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup>
- 2011 – 102 - 189 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup>
- 2012 – 154 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup>

Wartości stężeń jonów siarczanowych w osadniku „Juliusz” nie wykazują tak dużych wahań jak w przypadku osadnika „Kazimierz”. Poza rokiem 2008, mieszczą się one w granicy dopuszczalnej dla wód pitnych ( 250 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/dm<sup>3</sup> )

Zawartość kationów  $\text{Na}^+$  w poszczególnych latach kształtowała się następująco:

2008 – 231 – 495  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$

2009 – 208 - 635  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$

2010 – 542  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$

2011 – 489 – 794  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$

2012 – 477  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$

Zawartość kationów  $\text{Na}^+$  w próbach pobranych z osadnika „Juliusz” charakteryzowała się, podobnie jak w przypadku osadnika „Kazimierz” bardzo dużym zróżnicowaniem w poszczególnych latach. Jednak jej górne wartości były znacznie niższe niż w poprzednim przypadku. Ich wartości wahały się w granicach 208 – 635  $\text{mg Na}^+/\text{dm}^3$ . Nie zanotowano też tak znacznego wzrostu zawartości jonów w latach 2011-2012 jak w przypadku osadnika „Kazimierz”. Dopuszczalne stężenie jonów sodu w wodzie pitnej zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia wynosi 200  $\text{Na}^+/\text{dm}^3$ .

Zawartość kationów  $\text{K}^+$  wynosiły w poszczególnych latach:

2008 – 43,6 – 47,4  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$

2009 – 20,6 – 50,5  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$

2010 – 23,6  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$

2011 – 12,8 – 22,0  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$

2012 – 15,7  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$

Zawartość jonów potasu wykazuje również duże zróżnicowanie i wahało się w omawianych latach w granicach 12,8 – 50,5  $\text{mg K}^+/\text{dm}^3$ . Kationy  $\text{K}^+$  nie stanowią jednak znaczącego problemu w gospodarczym wykorzystywaniu wód dołowych.

Zawartość jonów metali ciężkich wynosi poniżej wartości metody oznaczalności lub niewiele ją przekracza.

W omawianych latach CHZT oznaczane metodą dwuchromianową kształtowało się w granicach 25,0 – 42  $\text{mg O}_2/\text{l}$ , a BZT 5 w granicach 5,61 – 16,5  $\text{mg O}_2/\text{l}$

#### 4. Podsumowanie

Wody dołowe pochodzące z osadników „Kazimierz” i „Juliusz” charakteryzują się wysokim stężeniem jonów chlorkowych i siarczanowych oraz kationów sodu. Dla osadnika „Kazimierz” w latach 2008-2012 wartości te kształtowały się dla badanych parametrów następująco: jonów chlorkowych od 987 do 2872  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , jonów siarczanowych od 109 do 650  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , kationów sodowych od 38 do 1504  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Dla osadnika „Juliusz” odpowiednio wartości wynosiły dla: jonów chlorkowych od 814 do 2305  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , jonów siarczanowych od 53 do 816  $\text{mg}/\text{dm}^3$ , kationów sodowych od 231 do 1054  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Na podstawie przeprowadzonej analizy porównawczej, że stanowi to podstawowy problem dotyczący jakości tych wód i ogranicza możliwości ich gospodarczego wykorzystania. Pomimo obniżania poziomu wydobycia węgla w KWK „Kazimierz – Juliusz” trudno zauważyć bezpośredni związek zmian składu chemicznego wód w osadnikach z poziomem wydobycia. Eksploatację górniczą w rejonie „Juliusz” zakończono w 1995. W związku z tym zaznacza się duża stabilizacja jakości wody w rejonie „Juliusz”, a więc i w osadniku z tego terenu. Podkreślić należy, że praktycznie całość wód z rejonu „Juliusz” jest wykorzystywana do celów własnych kopalni. Zwiększenie gospodarczego wykorzystania wód dołowych można by było uzyskać poprzez zastosowanie metod uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Przewiduje się także, że w utworach karbońskich będzie postępowało dalsze osuszanie górotworu poprzez drenaż zasobów statycznych. Należy też zaznaczyć, że problem wód dołowych jest aktualny nawet po zakończeniu wydobycia

surowca jakim jest w tym przypadku węgiel kamienny. Odwadnianie kopalni przeprowadza się bowiem jeszcze przez długie lata, po jej likwidacji. W związku z powyższą oceną jakości badanych wód dołowych oraz przeprowadzonymi już badaniami w zakresie oczyszczania wód i ścieków przemysłowych z zastosowaniem modyfikowanych odpadów polimerowych stwierdzono, że wody tego rodzaju można oczyszczać proponowanymi metodami chemicznymi [11].

## Literatura

1. Lebecka J. Gospodarka wodami kopalnianymi w górnictwie, Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, 1997, 2.
2. Pluta I., Mertas J., Dziendziel F., Węglorz M., Strefowość hydrogeochemiczna i pochodzenie wód w rejonach obszarów górniczych kopalń Kazimierz-Juliusz i Ziemowit, Biuletyn PIG, 2009, 436, 2.
3. Lebecka J., Oczyszczanie wód kopalnianych z radu. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, 1996, 5.
4. Bajdur W., Sułkowski W., Właściwości flokulacyjne modyfikowanych odpadów spienionego polistyrenu, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 2000, 7, 1-2, 119-127.
5. Inagaki Y., Kiuchi S., Converting waste polystyrene into a polymer flocculant for wastewater treatment, J Mater Cycles Waste Manag., 2001, 3, 14-19.
6. Bajdur W.M., Sułkowski W., Application of Modified Wastes from Phenol-Formaldehyde Resin and Expanded Polystyrene in Sewage Treatment Processes, Macromolecular Symposia, 2003, 202, 1, 325-337.
7. Bajdur W. M., Sułkowski W., Polyelectrolytes from NS nowolak production waste, Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89, 11, 3000-3005.
8. Bajdur W. M., Sułkowski W., Application of Modified Wastes from Phenol-Formaldehyde Resin and Expanded Polystyrene in Sewage Treatment Processes, Macromolecular Symposia, 2003, 202, 1, 325-337.
9. Bajdur W. M., Sułkowski W. W., Możliwości wykorzystania modyfikowanych odpadów żywicy fenolowo-formaldehydowej w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych, Przemysł Chemiczny, 2003, 82, 825-828.
10. Bajdur W. M., Sułkowski W., Synthesis and properties of sulphur derivatives from novolak waste, Materials Research Innovations, 2005, 9, 1, 1-11.
11. Bajdur W.M., Eko-polielektrolity syntetyczne redukujące ładunki zanieczyszczeń w ściekach i wodach przemysłowych, Wyd. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2011.
12. Materiały własne kopalni KWK „Kazimierz-Juliusz” sp. z o.o. Sosnowiec.

Mgr inż. Agata Kowalczyk-Pasek  
Dr hab. inż. Wioletta M. Bajdur  
Katedra Systemów Technicznych i Bezpieczeństwa Pracy  
Politechnika Częstochowska,  
Al. Armii Krajowej 36B, 42-200 Częstochowa  
email: wiolawb@poczta.onet.pl