

WPŁYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA WYMYWALNOŚĆ METALI CIĘŻKICH Z ODPADU HUTNICZEGO

Kamila Mizerna¹, Anna Król¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, e-mail: mizerna.kamila@gmail.com; a.krol@po.opole.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badania wymywalności wybranych metali ciężkich (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr) z odpadu przemysłowego. Przenalizowano wpływ rozdrobnienia odpadu na poziom wymywalności poszczególnych metali ciężkich. Zaobserwowano spadek uwalniania miedzi i cynku wraz ze zwiększeniem uziarnienia odpadu, a wzrost wymywania niklu w tym przypadku. Dodatkowo zbadano uwalnianie zanieczyszczeń przy różnym stosunku cieczy do ciała stałego ($L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ i $2 \text{ dm}^3/\text{kg}$). Oznaczono wyższe stężenia metali ciężkich przy stosunku $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$. W celu określenia stopnia zagrożenia badanego odpadu dla środowiska, wyniki porównano z obowiązującym prawem. Pozwoliło to na zaklasyfikowanie odpadu do kategorii odpadów niebezpiecznych.

Słowa kluczowe: wymywalność, metale ciężkie, odpad przemysłowy.

THE INFLUENCE OF SELECTED FACTORS ON THE LEACHING OF HEAVY METALS FROM SMELTER WASTE

The paper presents the results of leaching research of selected heavy metals (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr) from industrial waste. The impact of waste fragmentation on the level of heavy metals leaching was analyzed. The decrease of copper and zinc release and the increase of nickel leaching were observed with increasing grain size fraction of waste. Furthermore, release of contaminants in different ratio of liquid to solid ($L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$ and $2 \text{ dm}^3/\text{kg}$) was studied. Higher concentrations of heavy metals were determined in ratio of $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$. In order to determine the risk of tested waste to the environment, the results were compared with the current law. This allowed the classification of the waste to hazardous waste.

Keywords: leaching, heavy metals, industrial waste.

WSTĘP

Odpady przemysłowe stanowią zagrożenie zarówno podczas wytwarzania, jak i transportu oraz unieszkodliwiania. Nieprawidłowo zagospodarowane, mogą oddziaływać na wszystkie komponenty środowiska. Największa ilość odpadów przemysłowych pochodzi z górnictwa, energetyki i hutnictwa. Odpady te charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami i stopniem zanieczyszczenia, w zależności od źródła pochodzenia i stosowanej technologii. Znajomość składu oraz właściwości chemicznych odpadów decyduje o sposobie ich zagospoda-

rowania. Najbardziej pożądanym kierunkiem jest powtórne wykorzystanie poprzez ponowne wprowadzanie do obiegu technologicznego lub wykorzystanie w innych gałęziach przemysłu. Jednak nie wszystkie odpady można w ten sposób zagospodarować lub działanie takie jest nieopłacalne ekonomicznie. W związku z tym, odpady poddawane są składowaniu, mimo iż jest to ostateczny i najmniej preferowany kierunek zagospodarowania [Ustawa... 2012].

Warunkiem dopuszczenia do składowania odpadu na składowisku danego typu jest spełnienie odpowiednich kryteriów dotyczących wymywalności zanieczyszczeń. Jest to istotne

z uwagi na jakość i bezpieczeństwo środowiska gruntowo-wodnego. Najbardziej niebezpiecznymi zanieczyszczeniami są metale ciężkie (głównie rtęć, tal, arsen, kadm i ołów). Toksyczność metali ciężkich zależy przede wszystkim od rodzaju metalu, stopnia utlenienia i formy chemicznej w jakiej występuje w środowisku. Metale ciężkie zawarte w odpadach przemysłowych, mogą być wypłukiwane do gleby i przedostawać się do wód powierzchniowych i podziemnych. Procesy rozkładu odpadów na składowisku oraz czynniki klimatyczne przyczyniają się do uwalniania zmiennych ilości składników rozpuszczonych [Woźniak, Żygadło 2002]. Obecność rozpuszczalnych form metali ciężkich w odpadach wpływa na sposób ich wykorzystania lub formę unieszkodliwienia.

Odpady umieszczone w środowisku naturalnym, narażone są na działanie różnych czynników fizycznych, biologicznych i chemicznych, mających wpływ na stopień uwalniania metali ciężkich. Do głównych czynników oddziałujących na proces wymywania metali ciężkich należą: rozdrobnienie i kształt odpadu, temperatura otoczenia, stosunek cieczy do fazy stałej L/S (z ang. *liquid/solid*), potencjał redoks oraz czas kontaktu materiału z wodą opadową [Król 2011; van der Sloot, van Zomeren 2012]. Jednym z kluczowych parametrów regulujących proces wymywania jest także pH środowiska w jakim znajduje się odpad [Vítková M. i in. 2009]

Celem pracy była analiza wpływu rozdrobnienia materiału odpadu przemysłowego oraz stosunku cieczy wymywającej do ciała stałego L/S na poziom uwalniania metali ciężkich.

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiałem, który posłużył do wykonania badań, był żużel hutniczy z huty cynku i ołowiu. Odpad pochodził z działu rafinacji ołowiu i powstał w procesie technologicznym prowadzonym w piecu obrotowym, w trakcie odzysku ołowiu ze zgarów i szlikrów. Zgodnie z Katalogiem Odpadów [Rozporządzenie... 2014] przypisano mu kod 10 05 01 – Żużel z produkcji pierwotnej i wtórnej (z wyłączeniem 10 05 80). Żużel, o barwie od czarnej do popielatej i metalicznym zapachu, posiadał różne uziarnienie oraz występował w postaci brył o nieregularnym kształcie. Odpad ten unieszkodliwiany jest na przykładowym składowisku odpadów niebezpiecznych. Próbk

zostały pobrane jednorazowo w tym samym dniu, w którym zdeponowano partię magazynowanego wcześniej odpadu. Pobierania próbek dokonano zgodnie z normą PN-EN 14899:2006.

Z materiału o masie 2 kg przygotowano reprezentatywną próbkę laboratoryjną. W celu analizy wpływu rozdrobnienia materiału na stopień wymywania metali ciężkich, odpad przesiano przez sita o rozmiarze oczek 1 mm, 2,8 mm oraz 4 mm. Z tak przygotowanej próbki, sporządzono wyciągi wodne w trzech powtórzeniach dla każdej frakcji, przy stosunku cieczy do fazy stałej L/S = 10 dm³/kg. Ciecz wymywającą stanowiła woda dejonizowana o pH 7,4 i przewodności elektrycznej właściwej 4 μS/cm. Następnie wyciągi wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej przez 24 godziny, po czym przefiltrowano zawiesinę. Procedurę przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 12457-2:2006. Dodatkowo, w taki sam sposób, przygotowano wyciągi wodne przy stosunku L/S = 2 dm³/kg z wykorzystaniem frakcji <4 mm. Metodą potencjometryczną określono pH wyciągów wodnych. Mineralizację próbek przeprowadzono techniką mikrofalową z wykorzystaniem wody królewskiej. W tym celu odważono 0,5 g próbki (4 porcje) i przeniesiono do naczyń teflonowych. Następnie dodano 3 ml HNO₃ i 9 ml HCl (o stężeniu odpowiednio 65% i 35% oraz czystości cz.d.a.). Zastosowano program mikrofalowy zgodnie z instrukcją producenta mineralizatora. Oznaczenia dokonano w oparciu o normę PN-EN 13657:2006. Analizę stężeń metali ciężkich (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Cr) w wyciągach wodnych i mineralizatych wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu przy wykorzystaniu spektrometru Solaar 6M.

ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W tabeli 1 przedstawiono średnie wartości zawartości metali ciężkich w odpadzie oraz w wyciągu wodnym w przeliczeniu na kilogram suchej masy. Wyniki podano wraz z odchyleniem standardowym. Dodatkowo obliczono procentowy poziom wymycia metali ciężkich w stosunku do ich zawartości ogólnej. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem próbki o uziarnieniu <1 mm.

Badany odpad charakteryzował się bardzo wysoką zawartością metali ciężkich. Najwyższe stężenie w opadzie zanotowano dla miedzi (na

Tabela 1. Zawartość metali ciężkich w odpadzie oraz w wyciągu wodnym**Table 1.** The content of heavy metals in waste and water extract

| Metal ciężki | Zawartość w odpadzie [mg/kg] | Zawartość w wyciągu wodnym [mg/kg] | Poziom wymycia [%] |
|--------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Pb | 87410 ± 5865 | 35,25 ± 2,42 | 0,04 |
| Cu | 101023 ± 14199 | 19,78 ± 1,69 | 0,02 |
| Zn | 61076 ± 3877 | 1354 ± 38 | 2,22 |
| Ni | 2402 ± 187 | 29,97 ± 1,46 | 1,25 |
| Cd | 213 ± 3 | 50,52 ± 4,68 | 23,72 |
| Cr | 5040 ± 2658 | 0,13 ± 0,02 | 0,003 |

poziomie 101 023 mg/kg). Wynika to z procesu technologicznego rafinacji ołowiu, którego jednym z etapów jest odmiedziowanie ołowiu. Na najniższym poziomie występował kadm (213 mg/kg). Zaobserwowano przy niektórych wartościach znaczny rozrzut wyników, którego miarą jest odchylenie standardowe (tab. 1). Podejrzewa się, iż wynika to z niejednorodności składu badanego materiału, na którego wpływ może mieć różnorodność mieszanki wsadowej (szlikrów, zgarów, złomu żelazowego i koksiku) przerabianej w piecu obrotowym.

Największą zawartość wymywalnych form metali ciężkich oznaczono dla cynku (1354 mg/kg), a najmniejszą dla chromu (0,13 mg/kg). Stopień wymycia metali ciężkich z odpadu był niewielki, za wyjątkiem kadmu. Pomimo najniższej zawartości ogólnej tego pierwiastka w porównaniu z pozostałymi metalami ciężkimi, zaobserwowano największy poziom wymycia. Chrom, ołów i miedź występowały w formie właściwie nierozpuszczalnej. Z uwagi na to, iż badany odpad poddaje się składowaniu, można podejrzewać zwiększenie poziomu wymywalności metali ciężkich podczas ekspozycji odpadu na czynniki atmosferyczne.

W celu oceny możliwości składowania odpadów na składowisku danego typu, a tym samym stopnia zanieczyszczenia odpadów, wyniki badań wymywalności zanieczyszczeń porównano z granicznymi wartościami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu [Rozporządzenie... 2013]. W Polsce wyróżnia się trzy typy składowisk: składowiska odpadów niebezpiecznych, obojętnych i innych niż obojętne i niebezpieczne. Warunkiem dopuszczenia do składowania odpadu na składowisku danego typu jest spełnienie odpowiednich kryteriów dotyczących wymywalności zanieczyszczeń.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badania wymywalności metali ciężkich przeprowadzonego za pomocą testu podstawowego z odpadu o frakcji <4 mm (według procedury PN-EN 12457-2:2006). Uzyskane wartości porównano z dopuszczalnymi granicznymi wartościami wymywalności z rozporządzenia [Rozporządzenie... 2013] dla trzech typów składowisk.

Jedynym pierwiastkiem, który nie przekroczył dopuszczalnej wartości wymywalności dla wszystkich typów składowisk był chrom. Jego wymywalność oznaczono na poziomie 0,15 mg/kg. W przypadku miedzi przekroczona została wymywalność dla składowisk odpadów obojętnych o 11,17 mg/kg. Ołów wymyty został w ilości 35,05 mg/kg, co 3,5-krotnie przekracza wartość dopuszczalną do składowania na składowisku odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne. Ze względu na wysoką wymywalność cynku i kadmu, przekraczającą ponad 5-krotnie (Zn) i 10-krotnie (Cd) wartość graniczną dla składowisk odpadów niebezpiecznych, odpad ten stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Zawartość niklu także wskazuje na znaczny stopień zanieczyszczenia badanego odpadu. Metoda oceny wymywalności zanieczyszczeń stosowana w Polsce decyduje głównie o możliwości składowania odpadów na składowisku danego typu. Nie uwzględnia natomiast wpływu warunków atmosferycznych panujących na składowisku na stopień uwalniania metali ciężkich z odpadów. W celu szerszej analizy przebiegu wymywalności metali ciężkich, należałoby zastosować badania za pomocą różnych testów wymywalności, dzięki którym można zaobserwować zmiany właściwości chemicznych odpadu pod wpływem oddziaływania różnych czynników oraz ocenić jakie wówczas stwarza zagrożenie dla środowiska.

Jednym z czynników wpływających na stopień wymywalności zanieczyszczeń z odpadów jest stopień rozdrobnienia materiału. W tabeli 3 zestawiono wyniki wymywalności wybranych metali

Tabela 2. Wyniki badań wymywalności metali ciężkich w porównaniu z dopuszczalnymi wartościami wymywania przy składowaniu odpadów na składowisku danego typu [Rozporządzenie... 2013]

Table 2. The results of heavy metals leaching test compared with permissible leaching values during storage of waste at different types of landfills

| Metal ciężki | Wymywalność [mg/kg] | Graniczne wartości wymywania [Rozporządzenie... 2013] [mg/kg] | | |
|--------------|---------------------|---|-------------------------------------|-----------------|
| | | składowisko odpadów | | |
| | | obojętnych | innych niż obojętne i niebezpieczne | niebezpiecznych |
| Pb | 35,05 ± 0,75 | 0,5 | 10 | 50 |
| Cu | 13,17 ± 0,46 | 2 | 50 | 100 |
| Zn | 1112 ± 72 | 4 | 50 | 200 |
| Ni | 44,11 ± 3,14 | 0,4 | 10 | 40 |
| Cd | 51,68 ± 3,11 | 0,04 | 1 | 5 |
| Cr | 0,15 ± 0,04 | 0,5 | 10 | 70 |

Tabela 3. Wyniki wymywalności metali ciężkich z odpadu o różnej frakcji uziarnienia

Table 3. The results of heavy metals leaching from waste of different grain size fraction

| Metal ciężki | Wymywalność [mg/kg] | | |
|--------------|---------------------|--------------|--------------|
| | S1 | S2,8 | S4 |
| Pb | 35,25 ± 2,42 | 35,80 ± 1,81 | 35,05 ± 0,75 |
| Cu | 19,78 ± 1,69 | 15,26 ± 2,51 | 13,17 ± 0,46 |
| Zn | 1354 ± 38 | 1239 ± 117 | 1112 ± 72 |
| Ni | 29,97 ± 1,46 | 41,39 ± 0,13 | 44,11 ± 3,14 |
| Cd | 50,52 ± 4,68 | 52,97 ± 3,57 | 51,68 ± 3,11 |
| Cr | 0,13 ± 0,02 | 0,13 ± 0,05 | 0,15 ± 0,036 |

ciężkich z odpadu o różnym rozdrobieniu. Próbkom nadano oznaczenia:

- S1 – frakcja <1 mm,
- S2,8 – frakcja <2,8 mm,
- S4 – frakcja <4 mm.

W przypadku ołowiu, chromu i kadmu zaobserwowano brak znaczących różnic w poziomie wymywania tych pierwiastków w zależności od rozdrobienia. Inaczej jest w przypadku niklu, gdzie zawartość tego metalu była najniższa w wyciągu wodnym z odpadu o uziarnieniu <1 mm (29,97 mg/kg), a znacznie wyższa w próbce S2,8 (41,39 mg/kg) oraz S4 (44,11 mg/kg). Odwrotnie kształtowała się wymywalność miedzi i cynku. Zaobserwować można tutaj spadek zawartości tych pierwiastków wraz ze zwiększeniem uziarnienia odpadu. Na podstawie przeprowadzonych badań wynika, iż zachowanie wymywalności metali ciężkich jest różne w zależności od rozdrobienia materiału. Występują zarówno tendencje spadkowe, jak i wzrostowe w zależności od badanego metalu. W celu szerszej analizy wpływu rozdrobienia odpadu na poziom uwalniania metali ciężkich, w kolejnym etapie badań planuje się oznaczyć zawartości metali ciężkich w odpadzie o rozdrobieniu <0,125 mm i <10 mm.

Przeprowadzono także analizę wpływu innego czynnika na poziom wymywania metali ciężkich, jakim jest stosunek cieczy wymywającej do masy ciała stałego użytego w badaniu (L/S). W tym celu porównano wartości wymywalności uzyskane przy stosunku L/S = 10 dm³/kg oraz L/S = 2 dm³/kg (przy uziarnieniu odpadu <4 mm). Wyniki zestawiono w tabeli 4. Wymywalność uzyskana przy stosunku L/S = 2 dm³/kg charakteryzowała się niższymi wartościami w przypadku wszystkich badanych metali ciężkich.

Na podstawie danych w tabeli 4 zaobserwować można, iż występuje różna zależność pomiędzy uzyskanymi wynikami. Zawartość ołowiu w wyciągu wodnym przy L/S = 2 dm³/kg była mniejsza 4,5 razy niż przy L/S = 10 dm³/kg. Z kolei wymywalność pozostałych metali ciężkich była około 2-krotnie niższa. Zauważyć można także, iż uzyskano bardzo zbliżoną zawartość ołowiu i kadmu w badaniu przy stosunku L/S = 2 dm³/kg (odpowiednio 7,81 i 7,90 mg/kg), podczas gdy przy zwiększonym stosunku wartości te znacznie się różniły (Pb – 35,05 mg/kg, Cu – 13,17 mg/kg). Na podstawie badań Rauckyte [2008] potwierdzić można zależność stopnia wymywania zanieczyszczeń z odpadów od objętości cieczy użytej w ba-

Tabela 4. Wymywalność metali ciężkich przy stosunku L/S = 10 dm³/kg oraz 2 dm³/kg

Table 4. Leaching of heavy metals in ratio of L/S = 10 dm³/kg and 2 dm³/kg

| Metal ciężki | Wymywalność [mg/kg] | |
|--------------|------------------------------|-----------------------------|
| | L/S = 10 dm ³ /kg | L/S = 2 dm ³ /kg |
| Pb | 35,05 ± 0,75 | 7,81 ± 0,05 |
| Cu | 13,17 ± 0,46 | 7,90 ± 0,47 |
| Zn | 1112 ± 72 | 575 ± 32 |
| Ni | 44,11 ± 3,14 | 24,48 ± 1,88 |
| Cd | 51,68 ± 3,11 | 25,89 ± 2,77 |
| Cr | 0,15 ± 0,04 | 0,06 ± 0,01 |

daniu. Autorka [Rauckyte 2008] przebadła pył popielcowy z produkcji wełny mineralnej przy stosunku L/S = 10 oraz 2 dm³/kg. Uzyskała około 5-krotnie niższą wymywalność niklu przy stosunku L/S = 2 dm³/kg. Przy tym samym stosunku stężenie cynku było ponad 3-krotnie niższe niż przy L/S = 10 dm³/kg. Inaczej wymywał się chrom, którego stężenie było 5,5-krotnie wyższe przy niższym stosunku L/S. Zawartość miedzi i ołowiu w wyciągu wodnym oznaczona została tylko przy L/S = 10 dm³/kg (odpowiednio 0,114 mg/kg oraz 0,005 mg/kg), podczas gdy przy L/S = 2 dm³/kg nie wykryto obecności tych pierwiastków. Stosowanie procedury wymywania przy stosunku L/S = 10 dm³/kg umożliwia wykrycie metali ciężkich występujących w bardzo niskich stężeniach, co jest mniej prawdopodobne podczas badania przy stosunku L/S = 2 dm³/kg. Potwierdzają to badania wymywalności miedzi i ołowiu przeprowadzone przez Rauckyte [2008]. Jest to ważne w przypadku oznaczenia zawartości danego pierwiastka poniżej granicy oznaczalności. Przy większym stosunku cieczy do ciała stałego, granica ta może zostać przekroczona. W rozporządzeniu dotyczącym dopuszczania odpadów do składowania na składowisku danego typu [Rozporządzenie... 2013] wyznaczone są także graniczne wartości wymywania metali ciężkich przy stosunku L/S = 2 dm³/kg. Wyniki badań uzyskuje się w tak zwanym teście pomocniczym, który przeprowadza się w przypadku braku możliwości przeprowadzenia testu podstawowego (przy L/S = 10 dm³/kg).

PODSUMOWANIE

Badany żużel hutniczy charakteryzował się bardzo wysoką zawartością metali ciężkich oraz ich form rozpuszczalnych w wodzie. Odpad ten

uznany jest za odpad niebezpieczny. Potwierdzają to uzyskane wyniki analiz. Ze względu na znaczne przekroczenia dopuszczalnych wartości wymywana dla cynku, kadmu i miedzi, może być on składowany jedynie na odpowiednio przystosowanym i zabezpieczonym składowisku odpadów niebezpiecznych. Jednakże powinno dążyć się do wykorzystania odpadu w innych gałęziach przemysłu, gdyż składowanie jest ostatecznym i najmniej pożądanym kierunkiem w gospodarce odpadami.

Na podstawie analizy wpływu rozdrobnienia odpadu na stopień uwalniania metali ciężkich zaobserwowano różne zachowanie wymywalności poszczególnych metali ciężkich w zależności od badanej frakcji. Świadczy to o tym, iż rozdrobnienie materiału nie wpływa jednakowo na uwalnianie zanieczyszczeń. Z przedstawionych badań wynika, iż wymywalność chromu, ołowiu i kadmu nie różni się znacząco w zależności od rozdrobnienia. Czynnikiem ten miał wpływ jedynie na poziom wymywania niklu, miedzi i cynku. Stwierdzono także różną wymywalność w zależności od stosunku L/S. Zawartość wszystkich metali ciężkich w wyciągu wodnym była niższa przy stosunku L/S = 2 dm³/kg. W zależności od analizowanego metalu, wartości wymywania były od 41% do 78% niższe niż przy L/S = 10 dm³/kg.

LITERATURA

1. Król A. 2011. Problems of assessment of heavy metals leaching from construction materials to the environment. *Architecture Civil Engineering Environment* 3, 71–76.
2. PN-EN 12457-2:2006. Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
3. PN-EN 13657:2006. Charakteryzowanie odpadów. Roztworzenie do dalszego oznaczania części pierwiastków rozpuszczalnych w wodzie królewskiej.
4. PN-EN 14899:2006. Charakteryzowanie odpadów. Pobieranie próbek materiałów. Struktura przygotowania i zastosowania planu pobierania próbek.
5. Rauckyte T. 2008. Quality assessment of the selected waste materials on the basis of heavy metals contents separated with various leaching techniques. *Proceedings of ECOpole 2(1)*, 91–97.

6. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, Dz. U. poz. 38, 2013 r.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, Dz. U. poz. 1923, 2014 r.
8. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach, Dz. U. poz. 21, 2013 r.
9. Van der Sloot H.A., Van Zomeren A. 2012. Characterisation leaching tests and associated geochemical speciation modeling to assess long term release behavior from extractive wastes. *Mine Water Environ* 31, 92–103.
10. Vitková M , Ettlér V, Šebek O, Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J. 2009. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 167, 427–433.
11. Woźniak M., Żygadło M. 2002. Monitoring składowisk odpadów paleniskowych. *Regionalny Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 3, 117–122.