

15

PRZYCZYNEK DO OCENY EMISJI RTĘCI Z ZAPOŻAROWANYCH SKŁADOWISK ODPADÓW POGÓRNICZYCH

15.1 WPROWADZENIE

W Polsce powstaje rocznie od 16 do 30 *mln Mg* (ton) odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego. W znacznym stopniu wykorzystuje się je gospodarczo, jednak wciąż duża ich ilość trafia na zwałowiska, a tych jest w Polsce około dwustu. W sumie zajmują powierzchnię ponad 4 *tys. ha*. W samym województwie śląskim istnieje około 136 składowisk odpadów powęglowych [3], z czego 15 czynnych termicznie położonych jest w centralnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW), w rejonie Rudy Śląskiej, Zabrze oraz w Rybnickim Okręgu Węglowym [10].

Na zwałowiskach odpadów pochodzących z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego często obserwuje się zjawiska pożarowe. Aktualnie zapożarowanych jest, co najmniej kilkadziesiąt hektarów, a występujące wówczas stany termiczne, skutkują przede wszystkim uciążliwymi emisjami do atmosfery gazów będących produktami utleniania i zgazowania węgla.

Decydujący wpływ na wystąpienie aktywności termicznej w nasypach hałdowych mają właściwości odpadów powęglowych [8, 9].

Inicjacja procesów termicznych na składowiskach odpadów powęglowych może mieć charakter egzogeniczny, mamy wtedy do czynienia z zewnętrznym źródłem ciepła o intensywności wystarczającej do zapłonu substancji węglowej zawartej w odpadach lub endogeniczny, kiedy występuje samonagrzewanie wskutek reakcji zachodzących w bryle zdeponowanego materiału.

W wyniku procesu przepalania się materiału węglowego zawartego w materiale hałdy z jej wnętrza wydzielają się gazy (tlenek węgla, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, metan, siarkowodór, węglowodory) zawierające także związki rtęci. Ogólnie przyjmuje się, że udział poszczególnych form rtęci emitowanych do atmosfery jest następujący :

- 60% w postaci par rtęci metalicznej Hg^0 ,
- 30% w formie lotnych związków Hg^{+2} (głównie $HgCl_2$),
- 10% w postaci stałej w pyłach,

co pozwala stwierdzić, że w gazach z zapożarowanych składowisk największa część rtęci emitowana jest w postaci par metalu.

Związki rtęci, obecne w gazach, mogą ulegać przemianom oraz wchodzić w reakcje zarówno między sobą, jak i z innymi substancjami emitowanymi z zapożarowanych składowisk np. dwutlenkiem siarki, tlenkami azotu, tlenkiem węgla oraz siarkowodorem [11, 14]. W efekcie tych przemian mogą powstawać substancje o zmniejszonej lub podwyższonej aktywności mutagennej czy też toksyczności.

Zatem istotne jest, dla właściwej oceny ryzyka środowiskowego, jakie może się pojawić i na jakie może być narażone środowisko oraz mieszkańcy pobliskich, określenie emisji związków rtęci występujących w gazach z zapożarowanych składowisk.

Pomimo wagi tego problemu do tej pory nie przeprowadzono pomiarów stężeń rtęci umożliwiających ilościowe określenie tego zjawiska.

Należy podkreślić, że pożary zwałowisk i podwyższony stan termiczny występują we wszystkich zagłębiach węglowych Europy, Azji, Afryki i Ameryki. Doniesienia z Rosji, Ukrainy lub Chin świadczą o skali problemu, który wydaje się tam dużo większy niż w Polsce i krajach Unii Europejskiej. Sposoby postępowania z zapożarowanymi obiektami w Polsce i na świecie są bardzo podobne [13]. Gaszenie płonącej hałdy jest niezwykle trudne, a proces jej palenia może trwać nawet kilka lat [4, 7, 12].

Jak już wspomniano podjęcie badań nad emisją rtęci z zapożarowanych składowisk wydaje się uzasadnione ze względu na właściwości genotoksyczne, mutagenne i kancerogenne związków rtęci, a także z uwagi na brak danych w literaturze krajowej pozwalających ocenić jakościowo i ilościowo to zjawisko. Jest to, zatem z jednej strony próba wypełnienia luki we wskazanym obszarze badawczym, a z drugiej – odpowiedź na: postulaty Konwencji rtęciowej, konkluzje: Rady z dnia 24 czerwca 2005 r. oraz rezolucję Parlamentu Europejskiego z dnia 14 marca 2006 r. w sprawie „Strategii Wspólnoty w zakresie rtęci” o konieczności zmniejszenia ryzyka narażenia ludzi i środowiska na kontakt z rtęcią. Powyższe akty prawne, mając na uwadze destrukcyjny wpływ rtęci, począwszy od struktur komórkowych do całych układów w organizmie, zalecają ograniczanie ekspozycji organizmów żywych na te związki.

15.2 METODYKA BADAŃ

Badania mające na celu, w końcowym etapie, oszacowanie emisji rtęci z zapożarowanych składowisk odpadów powęglowych realizowano według poniższego schematu:

- Badania termowizyjne powierzchni-wstępne określenie granic aktywności termicznej,
- Badania wgłębne stanu termicznego,
- Określenie granic aktywności termicznej,
- Przyjęcie siatki pomiarowej dla pomiarów stężeń par rtęci w strumieniu gazów,
- Pomiary stężenia Hg i obliczenia emisji rtęci.

W tabeli 15.1 scharakteryzowano zastosowane w daniach urządzenia pomiarowe.

Tabela 15.1 Wykaz zastosowanych metod badawczych oraz urządzeń pomiarowych

Oznaczany parametr	Metoda oznaczania/aparatura
Stężenia: O ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄	Metoda elektrochemiczna- analizator gazu MADUR GA-40 plus
Temperatura wnętrza w punkcie pomiarowym	Pomiar za pomocą termopary/analizator gazu MADUR GA-40 plus
Temperatura powierzchni obiektu	Pirometr AMIR 7813
Pole temperatur powierzchni obiektu	Kamera termowizyjna Fluke Ti-55 Fusion
Temperatura otoczenia	Pomiar za pomocą termopary/analizator gazu MADUR GA-40 plus
Pomiar stężenia Hg	Spektroskopia zeemanowska z wysoko-częstotliwościową modulacją polaryzacji światła/analizator rtęci RA-915M

Obiektem badań było zapożarowane zwałowisko po byłej KWK „Rymer”. Do badań wytypowano skarpgę w rejonie wschodnim obiektu, na której w pierwszej kolejności wykonano badania temperatury powierzchni w celu wstępnego wytypowania granicy terytorialnych poligonu. Temperatury powierzchni nie były bardzo wysokie (do kilkudziesięciu °C) lecz razem z symptomami takimi jak specyficzny zapach, wyrzut par i gazów, świadczyły ewidentnie o zachodzących procesach termicznych. Dodatkowo na analizowanym obszarze zaobserwowano kawernę stanowiącą miejsce intensywnego wypływu gazów z wnętrza obiektu – emisja kominowa (rys. 15.1).

W miejscach zlokalizowanych stanów termicznych w wyniku badań powierzchniowych, przeprowadzono badania wglębne stanu termicznego.



Rys. 15.1 Przykładowa strefa ekshalacyjna na badanym obiekcie

W terenie dokonano pomiarów wielkości niezbędnych dla obliczenia wartości emisji niezorganizowanej par rtęci. W trakcie dwuminutowego pomiaru w odstępach 10 sekundowych, mierzono następujące wielkości:

- stężenie par rtęci wewnątrz komory pomiarowej,
- prędkość gazu w kanale wylotowym oraz jego temperaturę,
- prędkość wiatru w okolicy urządzenia pomiarowego – jako pomiar sprawdzający (dopuszczalna prędkość wiatru dla pomiaru wyznaczona w trakcie testów laboratoryjnych to 0,6 m/s).

Obliczenia emisji niezorganizowanej rtęci polegały na:

- obliczeniu wartości wypadkowej poziomej prędkości wiatru w chwili pomiaru celem eliminacji danych dla prędkości składowej poziomej powyżej 0,6 m/s tym samym wyznaczeniu czasu analizy emisji par rtęci,
- sprawdzeniu liniowości zmian stężenia par rtęci w czasie analizy emisji,
- obliczeniu emisji punktowej par rtęci i oszacowaniu emisji średniej dla poligonu badawczego.

Emisję średnią oblicza się na podstawie emisji punktowej, przeliczonej na 1 m² powierzchni strefy oraz przemnożonej przez powierzchnię danej strefy.

15.3 WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Badania przeprowadzono w siatce pomiarowej 2 x 2 m. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabelach 15.2 i 15.3.

Tabela 15.2 Przykładowe wyniki pomiarów wgłębnych stężeń par rtęci dla wybranych punktów pomiarowych poligonu badawczego

Numer punktu	Temperatura powierzchni °C	Temperatura wnętrza °C	Stężenie Hg Tło (2 m od otworu 1m npt) ng/m ³	Stężenie Hg (w otworze) ng/m ³
P1	66	209	7	5100
P2	58	71	17	4177
P3	61	70	23	5344
P4	38	67	14	755

Wyniki przedstawione w tabeli 15.2 potwierdzają występowanie znacząco wyższych stężeń par rtęci w gazach porowych w miejscach występowania aktywności termicznej na obiektach uformowanych z odpadów powęglowych. Podwyższone stężenia par rtęci w stosunku do tła wynoszącego ok. 3 ng/m³ oraz brak innych emitorów rtęci w pobliżu tych miejsc ewidentnie świadczą o emisji par rtęci do otoczenia z powierzchni aktywności termicznej.

W tabeli 15.3, przedstawiono obliczone wartości emisji niezorganizowanej par rtęci, wyrażonej w g/m²s dla punktów pomiarowych zlokalizowanych na badanym obszarze wykazującym aktywność termiczną.

Tabela 15.3 Wartości emisji niezorganizowanej par rtęci na poligonie badawczym

Numer punktu pomiarowego	Emisja par rtęci ng/m ² s
1	6,15
2	0,37
3	0,33
4	0,25

Badania emisji niezorganizowanej par rtęci wykazały wartości niezerowe we wszystkich punktach pomiarowych. Uznać należy, zatem, że emisja par rtęci na obszarach obiektów uformowanych z odpadów powęglowych wykazujących aktywność

termiczną jest zjawiskiem typowym. Wartości emisji punktowej są zróżnicowane przede wszystkim ze względu na rodzaj emisji, z jakim mamy do czynienia w konkretnym punkcie pomiaru. Wartości emisji powierzchniowej są wielokrotnie niższe od wartości emisji kominowej. Emisja powierzchniowa z poligonu badawczego przyjmowała wartości 0,25-0,37 ng/m^2s . W jedynym punkcie emisji kominowej emisja par rtęci osiągnęła wartość 6,15 ng/m^2s . Uwzględniając powierzchnie poligonu wynoszącą 8 m^2 emisja powierzchniowa całkowita z tego obszaru wyniosła – 6.45 ng/s . Rocznie z 1 m^2 badanego poligonu emitowanych jest zatem około 0,03 g Hg.

Biorąc pod uwagę fakt, iż aktualnie na składowiskach odpadów górniczych czynnych termicznie jest około 40 ha oraz ekstrapolując otrzymane wyniki emisji na cały ten obszar można oszacować, że do atmosfery zostanie wyemitowanych w skali roku 12 kg czystej rtęci.

15.4 PODSUMOWANIE

Składowiska odpadów wydobywczych z górnictwa węgla kamiennego są często obiektami czynnymi termicznie, charakteryzującymi się wysokimi temperaturami wnętrza i powierzchni oraz szczelinami lokalnie pojawiającymi się na powierzchni. Ze szczelin tych wydobywają się toksyczne gazy, tworzące strefy ekshalacyjne.

W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w roku 2014, które miały na celu ustalenie zawartości rtęci w gazach z tych stref na wybranym zapożarowanym składowisku zlokalizowanym w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, a tym samym uwidocznienie poważnego problemu środowiskowego.

Pożary endogeniczne i ich powstawanie to skomplikowany problem, bardzo ściśle związany ze zwałowaniem i lokowaniem odpadów pogórnicznych na składowiskach a także ze składem odpadów. Głównym sprawcą powstawania takich pożarów jest bez wątpienia substancja węglowa (palna), która jest zawarta w odpadach górniczych trafiających na składowisko. Zapożarowane składowiska stwarzają poważne zagrożenia dla środowiska naturalnego. W wyniku pożarów zwałowisk do atmosfery emitowane są trujące dla organizmów żywych gazy, w tym związki rtęci. Ze względu na niebezpieczne działanie tych gazów konieczny jest proces obserwowania obiektu, czyli tzw. monitoring. Aktualnie w monitorowanych obiektach określa się przede wszystkim zawartość, CO, CO₂, i O₂ (w % objętości), proponuje się rozszerzenie pomiarów o stężenie Hg. Należy podkreślić, że zrealizowane badania to jedna z pierwszych prób przedstawienia problemu emisji rtęci z zapożarowanych składowisk odpadów węglowych w Polsce.

Już wstępne, zamieszczone w artykule, wyniki badań wskazują na wagę podjętych badań i uzasadniają konieczność dalszych szczegółowych, systematycznych analiz.

Przedstawione wyniki badań charakteryzują pojedyncze cykle badawcze, należy jednak zaznaczyć, że stężenia i skład gazów mogą się znacznie różnić pomiędzy sezonami a także w trakcie dnia. To sugeruje, że długoterminowy monitoring jest potrzebny do lepszego oszacowania emisji dla poszczególnych zapożarowanych składowisk.

W artykule wykorzystano wyniki badań zrealizowanych w ramach projektu „Opracowanie bazy danych zawartości rtęci w krajowych węglach, wytycznych technologicznych jej dalszej redukcji wraz ze zdefiniowaniem benchmarków dla krajowych wskaźników emisji rtęci” – akronim „Baza Hg”. Projekt finansowany był przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego – umowa o dofinansowanie Nr PBS2/A2/14/2013).

LITERATURA

1. Z. Adamczyk, B. Białecka, Kształtowanie się zanieczyszczeń powietrza w strefie składowisk odpadów powęglowych na przykładzie termicznie czynnego zwałowiska. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów T.* 33, nr 5, 1999, s. 193-198.
2. B. Białecka, J. Grabowski, Mercury in the exhalation gases from thermally active coal mining waste dumps. 15th Inter. Multidisciplinary Scientific Goeconference, SGEM 2015, s. 453-561.
3. J. Grabowski, E. Jędrysik, Opracowanie analiz dotyczących składowisk odpadów w województwie śląskim, praca niepublikowana GIG.
4. W. Czuber, S. Duchowski, Gaszenie palących się zwałów odpadów górnictwa węglowego. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z.* 595, 1979, s. 71-78.
5. J. Dulewski, B. Madej, R. Uzarowicz, Zagrożenie procesami termicznymi obiektów zagospodarowania odpadów z górnictwa węgla kamiennego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi T.* 26, z. 3, 2010, s. 125-142.
6. J. Gumińska, Z. Różański, Analiza aktywności termicznej śląskich składowisk odpadów powęglowych. *Karbo T. L.*, nr 1, 2005, s. 53-58.
7. K. Konopacki, Gaszenie „zapożarowanej hałdy”. *Odpady i Środowisko T.* 43, nr 1, s. 2007, 50-52.
8. Z. Korban, Problem odpadów wydobywczych i oddziaływania ich na środowisko, na przykładzie zwałowiska nr 5A/W-1 KWK “X”. *Górnictwo i Geologia T.* 6, z. 1, 2011, s. 109-120.
9. K. Pikoń, J. Bugła, Emisja ze zrehabilitowanych zwałowisk stożkowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrona Środowiska T.* 6, 2007, s. 55-70.
10. PROJEKT COOL’S (2007–2013): POIG.01.03.01-24-029/08-00. System zarządzania likwidacją emisji CO₂ ze zwałowisk odpadów powęglowych realizowany przez Główny Instytut Górnictwa wraz z Politechniką Śląską, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.
11. M. Grądział i inni „Likwidacja pożaru hałdy „Ruda” w Zabrze – kontynuacja zadania z 2007 r. Badania kontrolne w okresie gwarancyjnym”. Dokumentacja GIG (2013, 2014).
12. J. Korski, Ocena skuteczności technologii gaszenia składowiska odpadów pogórnicznych „Ruda” w świetle badań terenowych. *Górnictwo i Geologia T.* 4, z. 2, 2009, s. 87-98.
13. A. Mark, Engle at all: Gas emissions, minerals, and tars associated with three coal fires, Powder River Basin USA. *Science of the Total Environment*, 2012.
14. X X. Querol, at all. Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal waste gobs: A review and new experimental data. *International Journal of Coal Geology*, 85, 2011.

Data przesłania artykułu do Redakcji: 12.2015
Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 03.2016

Prof. dr hab. inż. Barbara Białecka
Główny Instytut Górnictwa
Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Polska
e-mail: bbialecka@gig.eul

PRZYCZYNEK DO OCENY EMISJI RTĘCI Z ZAPOŻAROWANYCH SKŁADOWISK ODPADÓW POGÓRNICZYCH

Streszczenie: Jednym ze źródeł emisji gazów takich jak: tlenek węgla, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, metan, siarkowodór, węglowodory do atmosfery są zwałowiska odpadów pogórnictwa, a największa intensywność emisyjna występuje na zapożarowanych hałdach. Pożary te są zwykle wynikiem zastosowania nieodpowiedniej technologii składowania w powiązaniu z właściwościami fizyczno-chemicznymi lokowanej skały płonnej [1, 2, 5, 6]. Przeprowadzone badania palących się hałd nie pozostawiają złudzeń: zapożarowane hałdy są także źródłem emisji rtęci.

Dla właściwej oceny ryzyka środowiskowego, jakie może się pojawić i na jakie jest narażone środowisko oraz pobliscy mieszkańcy, istotne jest określenie wielkości emisji związków rtęci z tych obiektów. Pomimo potencjalnych zagrożeń do tej pory nie przeprowadzono pomiarów stężeń rtęci umożliwiających ilościowe określenie tego zjawiska, również nie dokonywano nawet szacunków poziomu emisji rtęci z takiego typu obiektów, a co za tym idzie nie znamy dokładnie skali problemu.

W artykule przedstawiono wyniki wstępnych ocen skali problemu a także szacunkowe obliczenia rocznych emisji rtęci z zapożarowanych składowisk odpadów węglowych w Polsce.

Słowa kluczowe: emisja rtęci, odpady pogórnictwa, składowisko

CONTRIBUTION TO THE ASSESSMENT OF MERCURY EMISSIONS FROM BURNING COAL WASTE DUMPS

Abstract: Coal mining waste dumps are responsible for the emissions to the atmosphere of gases such as: carbon monoxide, carbon dioxide, sulphur dioxide, hydrocarbons and the highest emission intensity occurs on the burning coal mining waste dumps [1, 2, 5, 6]. In the hard coal mining and processing waste dumps very often combustion can be observed. The fires are a direct outcome of applying inadequate dumping technology and depend on the physico-chemical properties of the dumped waste rock.

The conducted analyses of the burning coal mining waste dumps leave no doubts: the burning dumps are also the source of mercury emissions. Unfortunately, so far in Poland not even estimations of the mercury emission level from this type of objects have been conducted and, thus, the scale of the problem is not known.

The article presents the results of preliminary ratings scale problems as well as an estimate of annual mercury emissions from burning coal mining waste dumps in Poland.

Key words: mercury emissions, coal waste, dump