

Krzysztof Wierzchowski, Ireneusz Pyka**

KORELACJA ZAWARTOŚCI RTĘCI I SIARKI CAŁKOWITEJ DLA NIEKTÓRYCH SUROWYCH WĘGLI KAMIENNYCH WYDOBYWANYCH W POLSCE

1. Wprowadzenie

Rtęć jest toksyną. Jej obecność w środowisku, zwłaszcza w postaci przetworzonej, jaką jest metylortęć, niesie wiele zagrożeń dla zdrowia [1]. Nic dziwnego, że w skali ogólnoświatowej podjęto działania mające na celu ograniczenie wykorzystania rtęci oraz minimalizację antropogenicznych ładunków rtęci przedostających się do środowiska, a w efekcie minimalizację zagrożeń powodowanych przez rtęć dla zdrowia ludzi i zwierząt [1, 2].

Odnosnie głównej antropogenicznej drogi przedostawania się rtęci do środowiska, jaką jest emisja do atmosfery, raportowane są w naszym kraju wysokie wartości. Od kilku lat jest to około 16 ton/rok [3]. Głównym źródłem tych emisji, w około 90%-tach, jest spalanie węgla [3, 4]. Inwentaryzacja danych dotyczących zawartości rtęci w spalanych w Polsce węglach kamiennych i brunatnych prowadzi do wniosków, że wiedza o rozkładzie rtęci w węglach, i rzeczywistych tworzonych przez nią zagrożeniach, jest daleka od pożądanej [5].

Liczba wykonanych w Polsce oznaczeń zawartości rtęci w węglu jest stosunkowo mała, a raportowane wartości najczęściej nie pozwalają na wyciągnięcie szczegółowych wniosków odnośnie rzeczywistego ładunku rtęci w węglu, wpływu wzbogacania na ładunek rtęci w węglu i ogólnie skali problemu. Producenci węgla najczęściej niewiele potrafią powiedzieć o rozkładzie zawartości rtęci w ich węglu.

W niektórych publikacjach zwraca się uwagę na współzależność występowania związków siarki i rtęci w węglach kamiennych. Uważa się, że podobnie jak w przypadku siarki, duża część rtęci występuje w postaci siarczków [6–8]. Oznaczenia zawartości siarki pirytowej wykonywane są metodami mokrymi, charakteryzującymi się większą pracochłonnością i czasochłonnością. Są one znacznie droższe, niż oznaczenia siarki całkowitej i między innymi z tego powodu oznaczenia te wykonywane są dla węgla stosunkowo rzadko. Szukany

* Główny Instytut Górnictwa, Katowice

związek korelacyjny nie uwzględnia, więc form występowania siarki węgla, i nie uwzględnia też form występowania rtęci w węglu. Związek nie należy, zatem do zależności, dla których można zidentyfikować bardzo silny związek przyczynowo-skutkowy. Niemniej zależność taka najprawdopodobniej istnieje.

Poszukiwanie korelacji między zawartością rtęci, a zawartością siarki całkowitej w węglu ma na celu stwierdzenie, czy na podstawie powszechnie pozyskiwanych, zarówno dla węgla surowego (dla celów technologicznych), jak i handlowego, danych o zawartości siarki całkowitej można wyciągać zgrubne wnioski o zawartości rtęci w węglu. Z uwagi jednak na rosnący „problem rtęci”, zaproponowane narzędzie może być pomocne przy wstępnej ocenie danego węgla pod kątem zawartości rtęci i ułatwić lub ukierunkować dalsze szczegółowe prace analityczne. Narzędzie nie jest adresowane do wykorzystania w celach obliczeń ładunków rtęci w produkowanym węglu, czy też obliczeń potencjalnej emisji rtęci ze spalnego węgla. Takie analizy, szacunki i oceny wymagają wykorzystywania danych pochodzących z reprezentatywnych i bezpośrednich oznaczeń zawartości rtęci w węglu. W ostatnich latach opracowano i wdrożono do praktyki szybkie i stosunkowo tanie metody oznaczania zawartości rtęci w węglu na drodze spalania i spektrometrii absorpcyjnej spalin.

Autorom znane są poszukiwania korelacji między zawartością popiołu i rtęci dla polskich węgla [6]. Nie wykazały one istnienia istotnej zależności między tymi dwoma parametrami jakościowymi węgla. Analiza taka została wykonana na dużej populacji danych, charakteryzujących węgla kamiennie z różnych kopalń. Próby korelowania zawartości rtęci z innymi zanieczyszczeniami polskich węgla nie są autorom znane.

2. Dane analityczne — program i metodyka badań

Próbki poddane analizom na zawartość rtęci i siarki całkowitej pochodziły z badań technologicznych surowych węgla kamiennych wykonanych dla pięciu kopalń [7]. W trzech wypadkach był to urobek surowy w pełnym zakresie jego uziarnienia, którego próbki miały masę 6÷8 Mg. W pozostałych wypadkach badane były miały surowe.

Wykorzystano następujące procedury analityczne:

- oznaczenie składu ziarnowego — PN-ISO 1953:1999;
- oznaczanie zawartości siarki całkowitej — PN-G-04584:2001;
- oznaczenie zawartości rtęci Hg, metodą wysokotemperaturowego spalania sprzężoną z metodą „zimnych par” atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) według procedury badawczej stosowanej w Głównym Instytucie Górnictwa S.C.-1/PB-23.

Pozyskano pary wyników oznaczeń zawartości siarki całkowitej i rtęci dla wydzielonych klas ziarnowych. Wyniki oznaczeń zawartości rtęci podano w ppb (*part per billion*) i zapisano z dokładnością do pełnych dziesiątek, również w wypadku obliczeń zawartości średnich w poszczególnych klasach ziarnowych. Badania poszczególnych węgla były prowadzone niezależnie od siebie, głównie pod kątem wymagań zleciodawców, dlatego dla po-

trzeb porównać danych w niniejszej pracy dokonano pogrupowania niektórych wydzielonych klas ziarnowych. Ostateczne, pogrupowane wyniki analiz składu ziarnowego i oznaczeń zawartości siarki i rtęci zamieszczono w tabeli 1. Analizy zależności statystycznych wykonano przy pomocy pakietu STATISTICA PL wersja 8.

3. Analizy korelacji rtęć — siarka całkowita

W pierwszej kolejności szukano korelacji między wszystkimi zamieszczonymi w tabeli 1 oznaczeniami zawartości rtęci i siarki całkowitej w wydzielonych klasach ziarnowych węgla (miałów) surowych. Wyniki tej analizy zamieszczono na rysunku 1. Wartość R^2 , będąca miarą siły korelacji pomiędzy zmiennymi jest bardzo mała, wobec powyższego trudno mówić o istnieniu takiej zależności. Ponadto wykres normalności reszt wykazuje duże odstępstwo od rozkładu normalnego (rys. 2), co potwierdza wykonany test Shapiro-Wilka. Rozkład reszt na rysunku sugeruje, że dane nie pochodzą z jednej populacji.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono wyniki analiz korelacji zawartość rtęci — zawartość siarki całkowitej oddzielnie dla danych dotyczących węgla (miału) surowego pochodzącego z jednej kopalni (rys. 3–6). Wyniki analiz badanej korelacji dla danych pochodzących tylko z jednej kopalni są różne, a wartości R^2 dla niektórych kopalń wykazują bardzo dużą siłę zależności. W wypadku kopalń A i E mamy do czynienia z bardzo silną korelacją między zawartością rtęci, a zawartością siarki całkowitej. Wartości współczynnika R^2 w obu wypadkach wynoszą około 0,97, co znaczy że znalezione zależności wyjaśniają około 97% zależności pomiędzy zmiennymi, a tylko około 3% to błędy statystyczne. Poziomy oszacowania współczynników kierunkowych zmiennych i wyrazów wolnych w obu przypadkach należy uznać za istotne przy śladowym prawdopodobieństwie popełnienia błędów. Analiza wariancji za pomocą testu Fishera-Snedecora wykazała poziomy wartości F odpowiednio duże, pozwalające, na poziomie ufności $1 - \alpha = 0,95$, przyjąć tezę o silnym i istotnym powiązaniu zmiennych. Równań opisujących zależności zilustrowane na rysunkach 3 i 7 można użyć do prognozowania zawartości rtęci na podstawie znajomości zawartości siarki całkowitej dla danych pochodzących z tych kopalń. Analizy rozkładów reszt dla obu przypadków testem Shapiro-Wilka wykazały ich normalność. Dość silny jest też związek dla węgla pochodzącego z kopalni D, co przedstawiono na rysunku 6. Wartość współczynnika R^2 dla liniowej analizy regresji wynosi około 0,586. Równania ilustrujące zależność zobrazowaną na rysunku 6. trudno użyć do wiarygodnej predykcji zawartości rtęci na podstawie znajomości zawartości siarki, gdyż przedział ufności jest bardzo szeroki, a uzyskane dane są obciążone bardzo dużym błędem. Zupełnie inaczej badana zależność wygląda w wypadku kopalń B i C, co przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Wartości współczynnika R^2 wynoszą odpowiednio około 0,259 i 0,115, a analiza wariancji wykazała, że związek pomiędzy zmiennymi jest słaby.

Analizując dane zamieszczone na rysunkach 1 i 3 można dostrzec znaczny wpływ danych dotyczących węgla z kopalni A (rysunek 3) na wyniki analizy, zobrazowane na rysunku 1 (populacja danych dla 5-ciu kopalń).

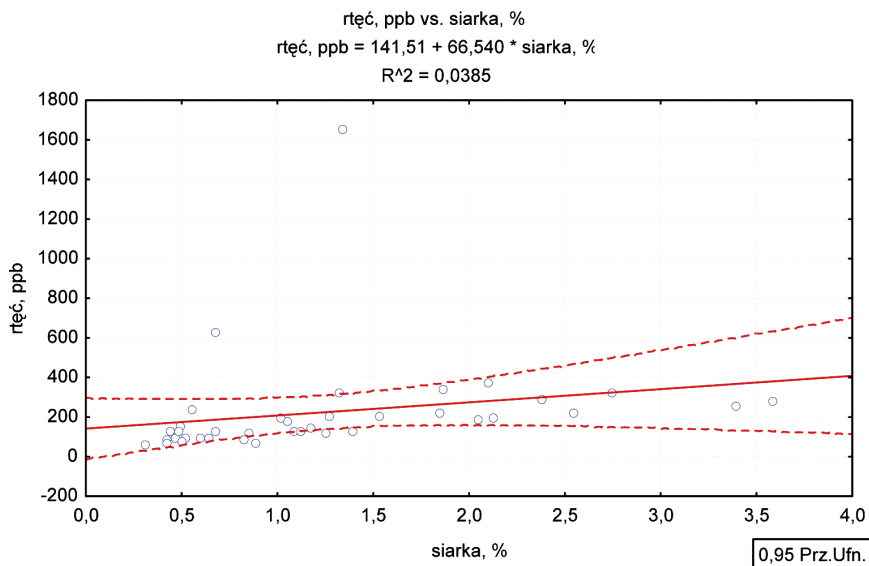
TABELA 1

Wyniki analiz składu ziarnowego węgla surowych i miałów surowych z pięciu polskich kopalń węgla kamiennego wraz z wynikami oznaczeń zawartości rtęci i siarki całkowitej w klasach ziarnowych [7]

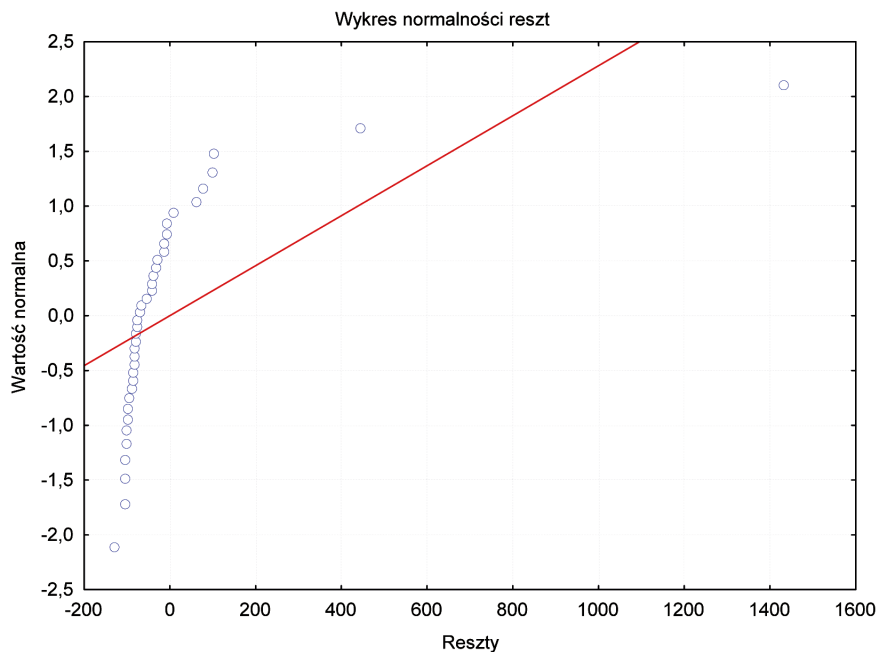
Klasa ziarnowa, [mm]	Kopalnia A			Kopalnia B			Kopalnia C		
	zawartość klasy ziarnowej, [%]	zawartość rtęci, [ppb]	zawartość siarki całkowitej S'_{ca} [%]	zawartość klasy ziarnowej, [%]	zawartość rtęci, [ppb]	zawartość siarki całkowitej S'_{ca} [%]	zawartość klasy ziarnowej, [%]	zawartość rtęci, [ppb]	zawartość siarki całkowitej S'_{ca} [%]
+80	10,9	60	0,31	16,1	130	0,44	7,8	210	1,53
80-30	20,4	90	0,42	17,4	130	0,48	17,8	330	1,32
30-20	10,0	100	0,46	9,9	80	0,50	10,8	330	2,74
20-12 (10)	6,4	100	0,52	8,2	130	0,67	11,4	190	2,04
12(10)-3(4)	14,5	70	0,42	15,5	120	0,85	23,4	200	2,12
3(4)-0,5	24,8	160	0,49	19,0	130	1,08	14,7	220	2,54
0,5-0,1	6,5	240	0,55				4,4	280	3,58
0,1-0,045	1,7	630	0,67	13,9	150	1,17	1,5	260	3,39
-0,045	4,8	1660	1,34				8,2	180	1,05
Suma, średnio	100,0	200	0,49	100,0	130	0,76	100,0	240	2,05

TABELA 1 cd.

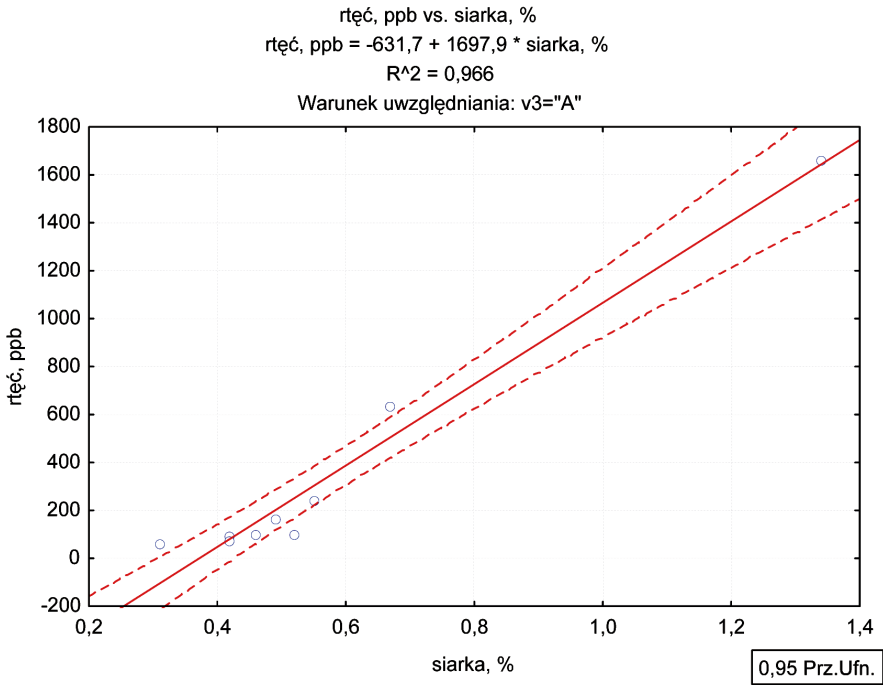
Klasa ziarnowa, [mm]	Kopalnia D			Kopalnia E		
	zawartość klasy ziarnowej, [%]	zawartość rtęci, [ppb]	zawartość siarki całkowitej S_{tot} [%]	zawartość klasy ziarnowej, [%]	zawartość rtęci, [ppb]	zawartość siarki całkowitej S_{tot} [%]
+80	-	-	-	-	-	-
80-30	-	-	-	-	-	-
30-20	9,1	100	0,59	-	-	-
20-12 (10)	21,1	100	0,64	20,8	70	0,88
12(10)-3(4)	24,2	90	0,82	30,6	120	1,25
3(4)-0,5	26,8	200	1,01	32,4	130	1,39
0,5-0,1	7,4	210	1,27	6,8	220	1,84
0,1-0,045	2,9	340	1,86	3,3	290	2,38
-0,045	8,5	380	1,10	6,1	130	1,12
Suma, średnio	100,0	160	0,90	100,0	130	1,29



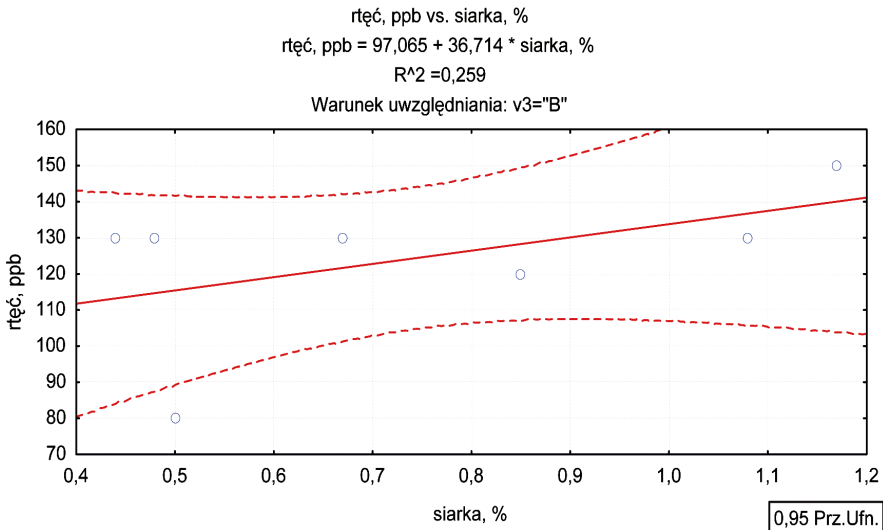
Rys. 1. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego pięciu kopalń



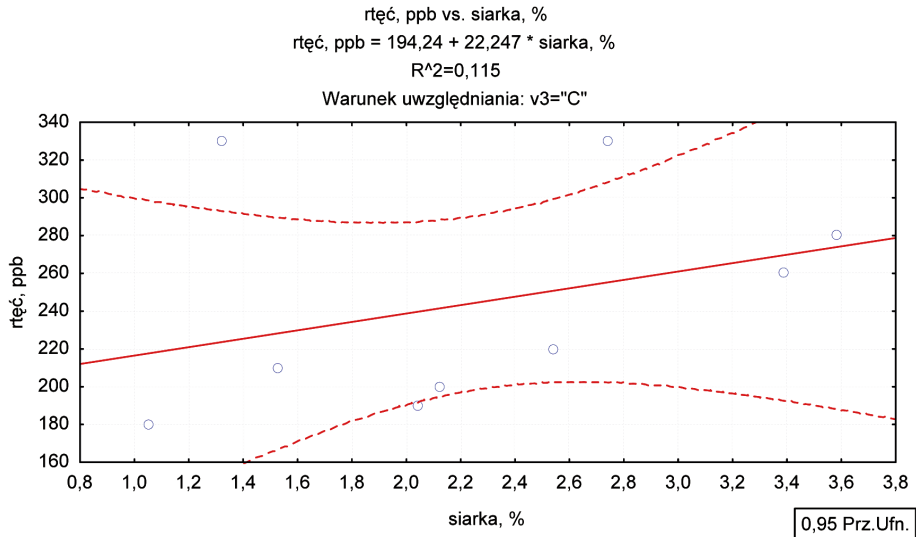
Rys. 2. Wykres rozkładu reszt dla danych z rysunku 1



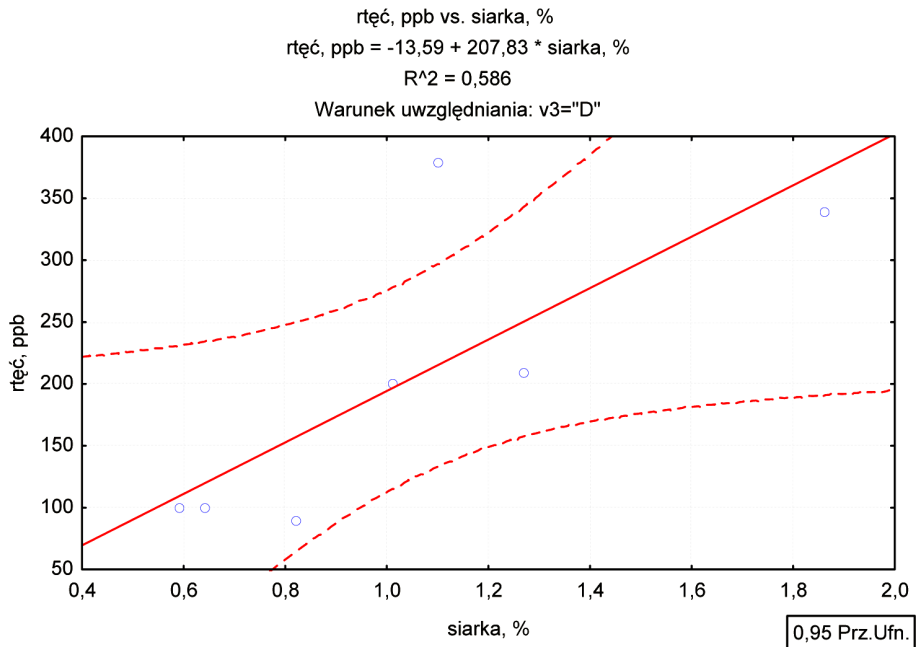
Rys. 3. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego kopalni A



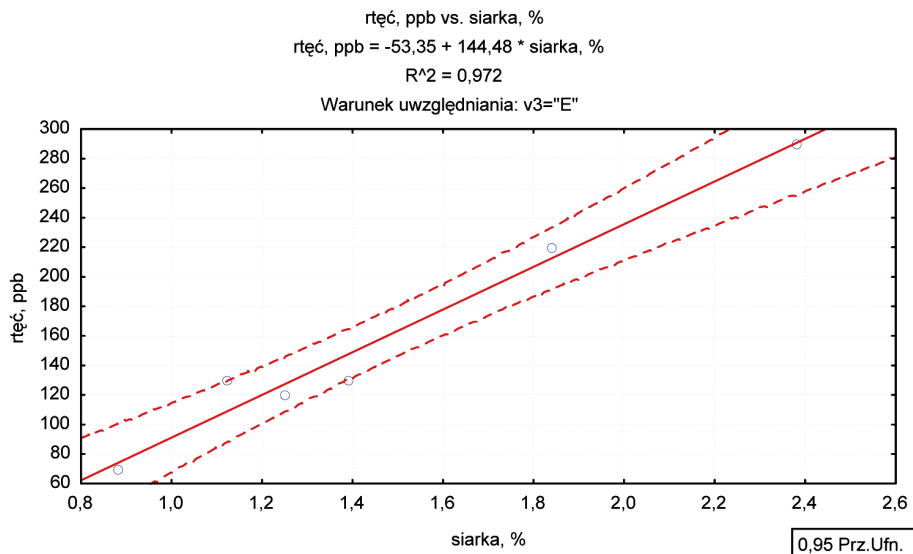
Rys. 4. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego kopalni B



Rys. 5. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego kopalni C



Rys. 6. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego kopalni D



Rys. 7. Korelacja pomiędzy zawartością siarki całkowitej a rtęci w klasach ziarnowych wydzielonych z surowego węgla kamiennego kopalni E

Duże zawartości rtęci, przy stosunkowo małych zawartościach siarki całkowitej są charakterystyczne dla węgla pochodzącego z kopalni A. Nie można, więc punktów tych potraktować, jako odstające w wypadku pierwszej analizy. Dodatkowo, przykłady kopalń B i C świadczą, że na słabą korelację danych z rysunku 1 nie miały wpływu jedynie pozornie „odbiegające” wartości charakteryzujące węgiel z kopalni A. Tym bardziej, że badany związek dla samego węgla z kopalni A jest statystycznie istotny.

4. Wnioski

- 1) Korelacje między wybranymi parametrami jakościowymi węgla (przykładowo zawartość popiołu — kaloryczność) są cennymi narzędziami dla wstępnych, analiz i ocen kształtowania się wartości parametrów jakościowych węgla.
- 2) W wypadku wprowadzenia regulacji prawnych dotyczących emisji rtęci do atmosfery oznaczanie zawartości rtęci w węglu może stać się jednym z parametrów jakościowych, decydującym o jego właściwościach użytkowych.
- 3) Na podstawie danych pozyskanych podczas badania własności technologicznych węgli surowych, pochodzących z pięciu polskich kopalń węgla kamiennego, dokonano oceny korelacji między wynikami oznaczeń zawartości rtęci oraz zawartości siarki całkowitej w wybranych klasach ziarnowych. Związek nie ma charakteru przyczynowo-skutkowego lecz wydaje się być uzasadniony wobec powszechnego wykonywania

oznaczeń zawartości siarki całkowitej i bardzo rzadkim wykonywaniem oznaczeń zawartości siarki pirytowej.

- 4) Próba określenia korelacji dla całej populacji danych (węgli z wszystkich pięciu kopalń) nie powiodła się. Wartość współczynnika R^2 jest mała i nie pozwala na sensowne prognozowanie zawartości rtęci w polskich węglach kamiennych, na podstawie znajomości zawartości rtęci.
- 5) Analiza przedmiotowego związku dla urobków z poszczególnych kopalń, wykazała jednak w dwóch wypadkach bardzo silny związek korelacyjny między zawartością rtęci i siarki całkowitej. Wartości współczynnika, R^2 w przypadku kopalń A i E wyniosły około 0,97. W przypadku kopalni D, wartość współczynnika R^2 wyniosła około 0,58. W powyższych wypadkach informacja o zawartości siarki całkowitej w węglu może być przełożona na wstępną informację o zawartości rtęci.
- 6) Korelacja między zawartością rtęci i siarki całkowitej nie jest zależnością silną dla wszystkich badanych węgli. Tylko w niektórych wypadkach może ona stanowić narzędzie zgrubnej oceny zawartości rtęci w węglu na podstawie wyników powszechnie wykonywanych oznaczeń zawartości siarki całkowitej. Pomimo ograniczonego zakresu stosowania warto jednak podjąć próby sprawdzenia kształtowania się tej zależności dla produkowanych w danej kopalni węgli.

LITERATURA

- [1] <http://www.chem.unep.ch>
- [2] Komunikat Komisji do Rady i Parlamentu Europejskiego — Strategia Wspólnoty w zakresie rtęci, COM/2005/0020 końcowy
- [3] Główny Urząd Statystyczny. Informacje i Opracowania Statystyczne, Ochrona Środowiska 2009, Warszawa 2009 (oraz roczniki wcześniejsze)
- [4] <http://www.kashue.pl/>
- [5] Pyka I., Wierzchowski K.: Problemy z rtęcią zawartą w węglu kamiennym
- [6] Toole-O'Neil B., Tewart S.J., Finkelman R.B., Akers D.J.: Mercury concentration in coal unraveling the puzzle. Fuel 1999 Vol. 78
- [7] Gluskoter H.J., Ruch R.R., Miller W.G., Cahill R.A., Dreher G.B., Kuhn J.K.: Trace elements in coal: occurrence and distribution, Illinois State Geological Survey Circular, 499, 154, 1977
- [8] Filby R.H., Shhah K.R., Sautter C.A.: A study of trace element distribution in the sol vent refined coal (SRC) process using neutron activation analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 37, 693–704, 1977
- [9] Bojarska K.: Concentration of mercury in Polish hard coals. MEC3 — Mercury Emissions from Coal, Third International Expert's Workshop. Katowice, Poland, June 5–7, 2006
- [10] Pyka I., Wierzchowski K.: Technological conditions of mercury content reduction in hard coal based on the ROM coal from a few Polish collieries. Archiwum Górnictwa (w druku)