

Anna Michalska*, Barbara Białecka*

ZAWARTOŚĆ RTĘCI W WĘGLU I ODPADACH GÓRNICZYCH

Streszczenie

Najważniejszymi źródłami emisji rtęci w Polsce, obok procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii oraz przemysłu chemicznego, są wydobywanie i przeróbka węgla kamiennego. Wiedza o zawartości rtęci w węglu oraz odpadach górniczych i transferze tego pierwiastka w cyklu życia węgla kamiennego (od wydobycia do deponowania odpadów), może przyczynić się do optymalizacji zarządzania zasobami naturalnymi i gospodarką odpadami.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych zawartości rtęci w węglu kamiennym oraz w odpadach towarzyszących jego wydobywaniu i przeróbce. Zaprezentowano także bazę danych dotyczącą zawartości rtęci w próbkach węgla surowego oraz próbkach przemysłowych.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie środowiska, węgiel kamienny, węgiel surowy, rtęć, zawartość, baza danych, badanie, próba laboratoryjna, Główny Instytut Górnictwa

The mercury content in coal and waste from processes of the coal mining

Abstract

Mining and processing coal are the most significant sources of mercury emissions in Poland, next to combustion processes in the production and transformation of energy and chemical industry. Knowledge of the mercury content in coal and mining wastes and the transfer of this element in the "life cycle" of coal – from mining to waste deposit can help to optimize the management of natural resources and waste management. In this paper the merits of undertaking research on qualitative and quantitative mass flux of mercury from the start of the element of the natural geological deposits. It also presents the results of the first phase of laboratory tests for determining the mercury content of coal and associated mining waste and the carbon conversion of the best currently available technology in this field.

Keywords: environment pollution, hard coal, raw coal, mercury, content, database, research, bench test, Central Mining Institute.

1. WPROWADZENIE

Spośród różnych rodzajów działalności antropogenicznej, wpływających na zanieczyszczenie środowiska związkami rtęci, najbardziej znaczące są: wydobywanie węgla kamiennego, jego przeróbka oraz energetyczne wykorzystanie. Węgiel kamienny składa się m.in. ze związków rtęci, których największa ilość jest emitowana do biosfery podczas procesów energetycznego spalania węgla kamiennego. Jednak, jak wskazują nieliczne przeprowadzone dotąd badania, także procesy przeróbki mechanicznej węgla generują znaczną ilość odpadów zawierających rtęć. Deponowanie takich odpadów na składowiskach, powoduje przenikanie rtęci do środowiska gruntowo-wodnego. Wiedza o zawartości rtęci w węglu i odpadach górniczych oraz transferze tego pierwiastka w cyklu życia węgla kamiennego (od wydobycia do deponowania

* Główny Instytut Górnictwa

odpadów), posłuży do opracowania modelu wpływu zanieczyszczeń środowiska związkami rtęci, emitowanymi przez sektor górniczy.

Rezultaty badań jakościowych i ilościowych strumienia masy rtęci od momentu uruchomienia pierwiastka z naturalnych geologicznie pokładów pozwolą na usystematyzowanie stanu wiedzy. W znaczący sposób wpłyną także na kształtowanie i ochronę środowiska przyrodniczego oraz optymalizację procesów zarządzania zasobami naturalnymi.

2. BADANIA LITERATURY TEMATU

Literatura zagraniczna wielokrotnie odwołuje się do przeprowadzonych badań węgla kamiennego w zakresie zawartości pierwiastków, mających niekorzystny wpływ na biosferę, w tym rtęci całkowitej (Susan i in. 2001; Kolker, Belkin 2007; Mastalerz, Drobnia, Filippelli 2006). Znacznie mniej uwagi poświęcono zanieczyszczeniu rtęcią odpadów z sektora górnictwa węgla kamiennego. Zdecydowanie szerzej opisano zanieczyszczenia środowiska związkami rtęci pochodzącymi z górnictwa w różnych rejonach świata (Feng i in. 2003; Appleton i in. 2005; Hylander, Meili 2005).

W celu zminimalizowania negatywnego wpływu działalności antropogenicznej na środowisko oraz zdrowie człowieka, podejmowane są działania dążące do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń z przemysłu wydobywania węgla kamiennego i spalania węgla kamiennego przez elektrownie. Ostrożnie akcentuje się również wpływ deponowania odpadów pogórnich węgla kamiennego (Finkelman 2004). Zakładając wpływ na kontaminację środowiska przyrodniczego badania takich odpadów oraz ich składowisk dotyczą najczęściej zanieczyszczeń występujących w dużo większym stężeniu, niż występująca w nich rtęć, np. związki arsenu (Loredo, Ordóñez, Pendás 2002).

Potrzeba znalezienia ekonomicznie i ekologicznie bardziej opłacalnej metody zarządzania odpadami przemysłowymi otworzyła drogę do badań i rozwoju procesów, dotyczących odpadów kopalnianych. Także w tym przypadku omawianymi pierwiastkami są przede wszystkim: Zn, a także Cd, Sn, Pb, Fe (Marabini i in. 1998).

Badania poświęcone zawartości rtęci w gruntach podejmowało wielu badaczy, m.in. Alloway (1995) i Friedman (1989). Otrzymanych danych nie łączono jednak z działalnością wydobywczą oraz przeróbczą w sektorze górniczym.

Analiza literatury krajowej wykazała, że składowiska odpadów z górnictwa węglowego, na których zdeponowane są odpady w postaci skały płonnej lub odpady ze wzbogacania i flotacji węgla, mogą być źródłem zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego (Kłojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2012). Według systemu inwentaryzacji emisji zanieczyszczeń CORINAIR (ang. *Coordination of Information on the Environment*) klasyfikującej źródła emisji SNAP (ang. *Selected Nomenclature for Air Pollution*), m.in. wydobywanie i dystrybucję paliw, oznacza się, jako jedną z kategorii źródeł i procesów emisji rtęci (Hławiczka 2008). W Polsce istnieje kilka ośrodków badających zawartość rtęci w węglu kamiennym (Olkuski 2007; Michalska 2010), oceniając jednocześnie wykorzystanie węgla w celach energetycznych. Oprócz niewątpliwych korzyści płynących z produkcji i użytkowania węgla powodują one także wiele negatywnych skutków w środowisku naturalnym. Powstają duże ilości odpa-

dów, a także emitowane są do atmosfery pyły i gazy zawierające szkodliwe substancje (Dubieński, Turek, Aleksa 2005).

Rtęć jest silnie szkodliwym pierwiastkiem o dużej aktywności chemicznej i biologicznej (Kabata-Pendias, Pendias 1999) wywołującym zanieczyszczenie i zagrożenie dla środowiska. Występując w stanie pierwiastkowym pod postacią soli nieorganicznych oraz organicznych związków, narzuca konieczność zastosowania różnych procedur ograniczających przenikanie do biosfery (Gworek 1998). Uczestnicząc jako członek wspólnoty w tworzeniu dyrektyw unijnych dotyczących emisji tego pierwiastka, m.in. dyrektywy 2010/75/EU¹, ważne jest posiadanie pełnego kompletu badań.

Główne przyczyny podnoszące problem emisji rtęci do atmosfery do rangi ponadregionalnej, to:

- toksyczność,
- trwałość związków, czyli zdolność do utrzymywania się w atmosferze przez długi czas i mobilność na dużych dystansach,
- wysoka zdolność związków rtęci do transformacji fazowych i reemisji.

Z uwagi na powyższe warunki, rtęć znajduje się w wykazie substancji priorytetowych, które zanieczyszczają środowisko w Unii Europejskiej i Światowej Organizacji Zdrowia. Obecnie na skalę globalną tworzone są różne programy, których celem jest redukcja emisji rtęci do środowiska (Zielonka i in. 2005).

Podkreślić należy brak szczegółowej wiedzy dotyczącej zachowania się rtęci w procesach wzbogacania węgla w Polsce. Dodatkowo w małym stopniu zidentyfikowane i opisane są zagrożenia związane z zagospodarowaniem odpadów pochodzenia górniczego, przerobczego i elektrownianego, zawierających związki rtęci (Pyka, Wierzchowski 2010).

Uwzględniając wnioski płynące z analizy danych zawartych w badanej literaturze oraz zrealizowane dotychczas własne prace (Michalska 2010, 2011) wykazano zasadność badań w zakresie oceny zawartości rtęci oraz jej transferu w cyklu życia paliwa kopalnego, od jego wydobycia do deponowania odpadów po procesach technologicznych przemysłu górniczego. Prowadzenie badań dotyczących zanieczyszczenia rtęcią w strefie oddziaływania składowiska odpadów pogórnich, pozwoli rozwinąć wiedzę o źródłach zanieczyszczenia oraz migracji rtęci z deponowanych odpadów do środowiska przyrodniczego.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w węglu surowym i produktach przeróbki węgla kamiennego. Zaprezentowano i omówiono także opracowaną bazę danych wspomagającą proces zarządzania zawartością rtęci w środowisku.

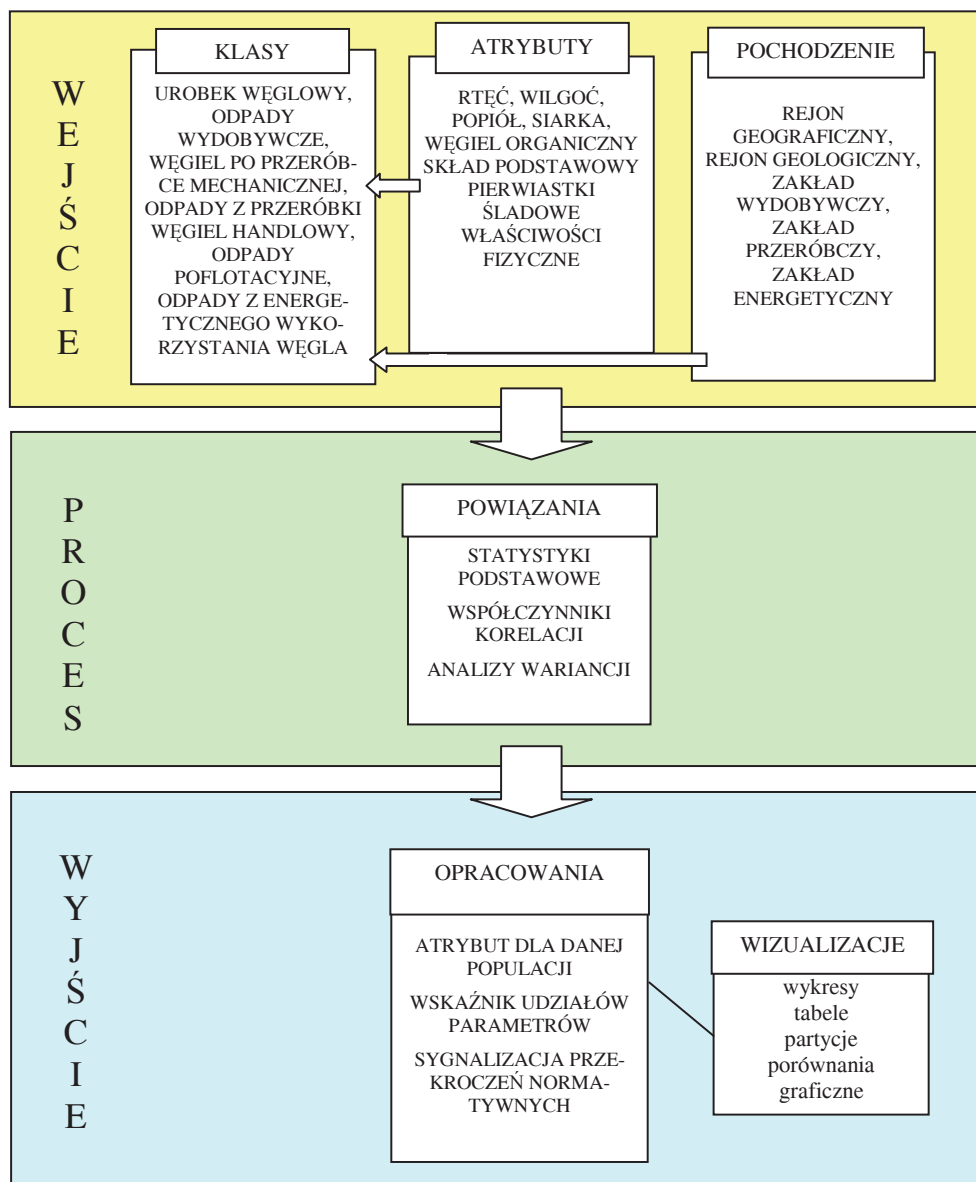
¹ Wymóg prowadzenia pomiarów emisji całkowitej rtęci w zakładach, gdzie prowadzone jest spalanie węgla.

3. BAZA DANYCH

W Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach od kilku lat funkcjonuje baza danych zawierająca wyniki analiz podstawowego składu chemicznego oraz testu wymywalności dla odpadów paleniskowych i gruntów pochodzących z terenów przemysłowych. Obecnie została ona rozszerzona o informacje dotyczące zawartości rtęci w badanych obiektach. Wiedza ta jest kluczowa z uwagi na wzrost zainteresowania tym pierwiastkiem w legislacji w Europie i na świecie. Rozszerzona w ten sposób baza zawiera wyniki badań zawartości rtęci w próbkach środowiskowych i przemysłowych. Ponadto jako obiekty badawcze do bazy włączono również węgiel kamienny w postaci urobku, po przeróbce mechanicznej i produkt handlowy, a także odpady wydobywcze i odpady z przeróbki. Tworzenie baz to żmudny i długotrwały proces, w efekcie jednak powstaje podstawowe narzędzie diagnostyczne w ocenie środowiskowej.

3.1. Struktura bazy

Struktura powstałej bazy to jednoczesne powiązanie klasowe typów analizowanych obiektów oraz powiązań między nimi w postaci atrybutów (poszczególnych parametrów). Na danych wyjściowych można np. opierać raportowanie oceny stanu kontaminacji obiektów badawczych. Diagram struktury utworzonej i stale rozwijającej się bazy danych przedstawiono na rysunku 1. Dotychczas bazę wypełniono ponad 2000 rekordów dotyczących zawartości rtęci w obrębie różnych klas. Na podstawowym poziomie wykorzystuje się licencjonowane programy komputerowe Microsoft Office Excel oraz Statistica.



Rys. 1. Diagram struktury bazy danych (oprac. własne)

Fig. 1. Diagram of data base structure (own work)

3.2. Możliwości wykorzystania bazy

Baza danych na poszczególnych poziomach zawiera (rys. 1) wiele skategoryzowanych informacji zgodnie z przedstawionym poniżej diagramem:

- klasy obiektów poddawanych analizie oraz wszelkie dodatkowe informacje dotyczące danej klasy (kod rodzajowy identyfikujący badany materiał, dokładną nazwę próbki, datę badania itp.) – rysunek 2,
- pochodzenie analizowanych klas (w tym rejon pochodzenia, warstwa geologiczna, zakład przerobczy itd.) – rysunek 2,

B	C	D	E	F	G		
Rok	Zleceniodawca	Rodzaj próbki	Nazwa próbki	[ppm]	Uwagi		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,08	W 3133; nr 12347 M II, kl. 23		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,07	W 3134; nr 12348 M II, kl. 24		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,08	W 3135; nr 12349 M II, kl. 25		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,10	W 3136; nr 12350 M II, kl. 26		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,04	W 3137; nr 12351 Gk		
2009	KWK Wujek	W	Ruch Śląsk	0,04	W 3138; nr 12352 O1		
2009							
1	Nr próbki	Rok	Zleceniodawca	Rodzaj próbki	Nazwa próbki	[ppm]	Uwagi
727	Z-2137	2008	Bolesław Śmiały	OP	odpady	0,07	z pęczki C. C. (ZPMW); 0 – 200 mm
728	Z-2138	2008	Bolesław Śmiały	OP	odpady	0,11	zbiornice (ZWiOME); 0 – 20 mm
729	Z-2139	2008	Bolesław Śmiały	OP	odpady	0,08	z boksu (zmieszane ZPMW + ZWiOME);
730	Z-2140	2008	Bolesław Śmiały	OP	odpady	0,09	mułowe z pras komorowych
5377							
5378							
5379							

Rys. 2. Przedstawienie klas oraz pochodzenie w bazach danych (oprac. własne)

Fig. 2. Presentation of classes and their origins in data bases (own work)

- atrybuty (rys. 3), czyli informacje o wynikach analizy fizykochemicznej próbki z danej klasy; kluczowym atrybutem jest zawartość rtęci w mg/kg (ppm), z możliwością przeliczeń na inne jednostki zawartości; wśród innych atrybutów znajdują się, m.in.: zawartość popiołu, makroskładniki, pierwiastki śladowe.

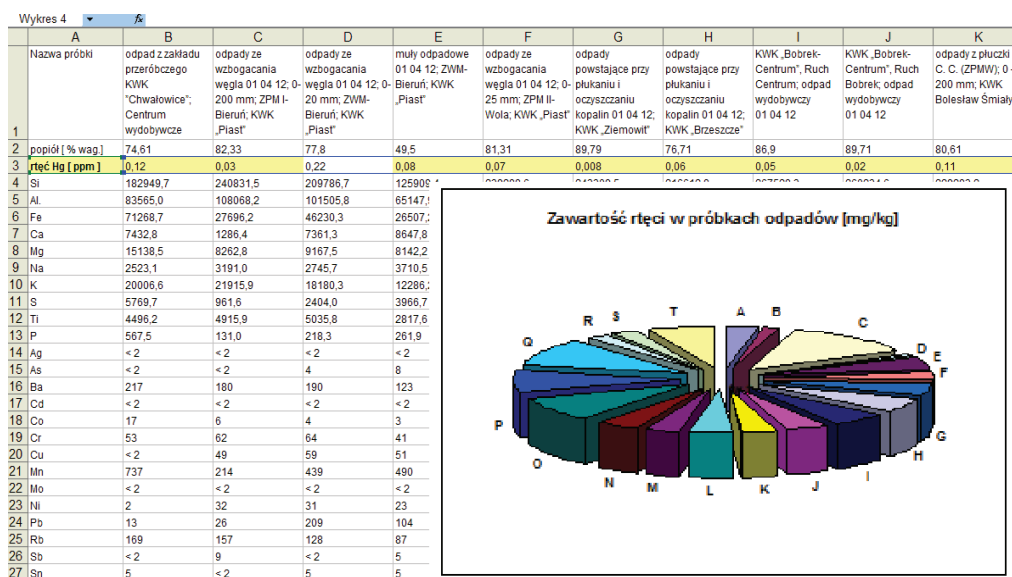
1	Nazwa próbki	A 5985; KWK Muroki Staszio – Ruch Staszio, próbka węgla nr 5; MIAŁ. I
2	popiół [% wag.]	8,00
3	rtęć Hg [ppm]	0,11
4	fosfor [% wag.]	0,0014
5	F	40,0
6	Si	14269,4
7	Al	7049,3
8	Fe	5293,1
9	Ca	7890,2
10	Mg	4048,2
11	Na	1098,3
12	K	1348,2
13	S	2525,9
14	Ti	335,7
15	P	14,0
16	Ag	0,08
17	As	0,08
18	Ba	186,16
19	Cd	0,08
20	Co	1,60

Rys. 3. Przedstawienie atrybutów bazy danych (oprac. własne)

Fig. 3. Presentation of data base properties (own work)

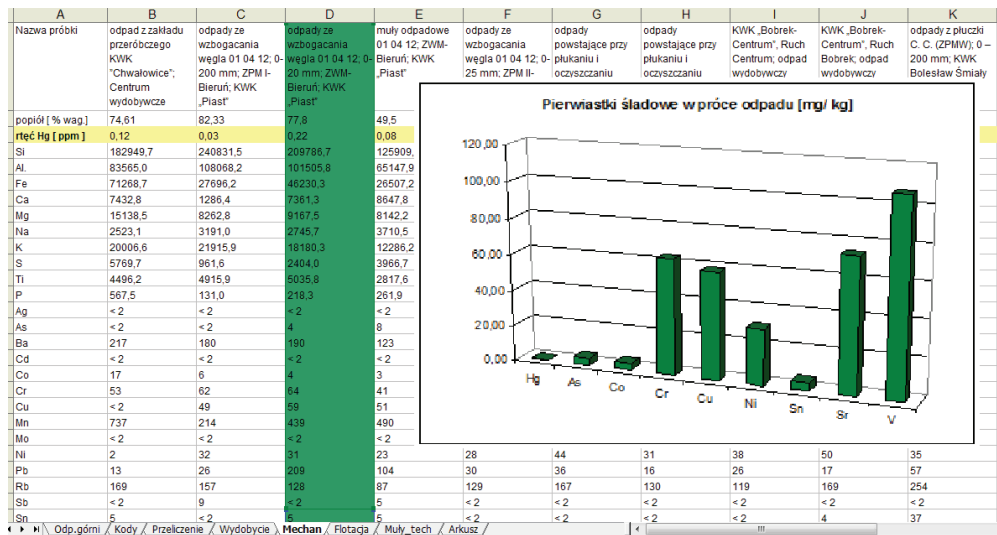
Oprócz funkcji gromadzenia informacji, baza danych posiada wiele innych przydatnych możliwości, takich jak:

- Powiązania atrybutów do wykorzystania w celach komercyjnych i poznawczych; np. statystyki podstawowe, korelacje, analizy wariancji.
- Wartościowym narzędziem jest również wskaźnik udziałów poszczególnych zanalizowanych atrybutów zawartych w bazie dla określonej populacji próbek, co można odwzorować graficznie. Na rysunku 4 przedstawiono przykład obrazujący udział rtęci w odpadach pochodzących z przeróbki mechanicznej węgla kamiennego w różnych zakładach.
- Partycja poszczególnych atrybutów dla konkretnej klasy, populacji lub pojedynczej, zanalizowanej próbki może być również przedstawiona w postaci graficznej, np. wykresu (rys. 5). Na tej podstawie może odbywać się diagnozowanie w aspekcie przekroczeń normatywnych zawartości atrybutów.



Rys. 4. Graficzne przedstawienie udziałów na podstawie bazy (oprac. własne)

Fig. 4. Graphics of particular parts within data base (own work)



Rys. 5. Wykres partycji atrybutów utworzony na podstawie bazy (oprac. własne)

Fig. 5. Properties partition graph generated by use of data base (own work)

W efekcie zmierzano do włączenia w strukturę bazy danych utworzonych niezależnie baz, dotyczących odrębnych, nieuwzględnionych do tej pory gałęzi przemysłu, które mogą mieć niekorzystny wpływ na zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego rtęcią i innymi szkodliwymi elementami. W miarę potrzeb możliwe jest rozwijanie innych form raportowania informacji zawartych w bazie dla konkretnych instytucji działających w obszarze ochrony środowiska.

W tabeli 1 przedstawiono przykładową średnią zawartość rtęci w węglu wydobytym, wzbogaconym i handlowym, natomiast tabela 2 prezentuje zawartość rtęci w odpadach z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego.

Tabela 1. Zawartość rtęci [mg/kg (ppm)] w węglu różnego typu (oprac. własne)

Typ węgla	Min.	Maks.	Rozrzut	Średnia	Odchylenie standardowe
Urobek	0,020	0,566	0,546	0,103	0,0608
Niesort	0,010	0,250	0,240	0,074	0,0467
Kostka	0,020	0,070	0,050	0,043	0,0252
Orzech	0,020	0,110	0,090	0,053	0,0386
Groszek	0,020	0,090	0,070	0,068	0,0295
Miał	0,020	0,190	0,170	0,088	0,0425

Tabela 2. Zawartość rtęci [mg/kg (ppm)] w odpadach z górnictwa węgla kamiennego (oprac. własne)

Typ odpadu	Min.	Maks.	Rozrzut	Średnia	Odchylenie standardowe
Odpady z wydobycia	0,006	0,320	0,314	0,086	0,0860
Odpady z mechanicznej przeróbki	0,008	0,380	0,372	0,096	0,0901
Odpady z flotacji	0,030	0,320	0,290	0,127	0,0771
Muł	0,070	0,250	0,180	0,120	0,0868
Wszystkie odpady	0,006	0,380	0,374	0,099	0,0778

3.3. Ocena zawartości rtęci w węglu

W ramach prezentowanych badań skupiono się na antropogenicznym procesie kontaminacji środowiska związkami rtęci, którego początek umiejscawia się w wydobyciu węgla w kopalniach. Tam uruchamiane są pokłady skały osadowej, jaką jest węgiel kamienny, które zawierają wśród licznych domieszek, także rtęć. Przeróbka węgla, konieczna do dalszego stosowania w przemyśle, wymusza procesy powstawania odpadów poprodukcyjnych bogatych w substancje, w których związana jest rtęć. Niestety, procesy wzbogacania węgla nie pozbawiają go całkowicie rtęci. W związku z tym węgiel, posiadający umowne parametry dopuszczające go do stosowania w przemyśle, nadal zawiera związki rtęci. Produkt handlowy trafia w głównej mierze do ciepłowni i elektrociepłowni, a także do klientów indywidualnych (niska emisja). Tam jest poddawany procesom spalania, w celu przetworzenia na energię. Węgiel kamienny przetwarzany dla celów energetycznych jest najbardziej znaczącym emitentem zanieczyszczeń rtęcią zarówno w przemyśle, jak i w skali globalnej. Także odpady powstające po procesach wydobycia i przeróbki węgla mają swój udział w transferze pierwiastka rtęci w biosferze.

3.3.1. Materiał badawczy

Badaniom poddano ponad 130 próbek surowego węgla kamiennego wydobywanego w około 30 kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Dostarczone próbki zostały przygotowane do wykonania badań według wyznaczonych i obowiązujących w Głównym Instytucie Górnictwa procedur (Michalska 2011). Próbki wysuszono, otrzymując stan powietrzno suchy, po czym zmielono je do ziarna analitycznego 0,2 mm. Przygotowane w ten sposób próbki poddano następnie analizie.

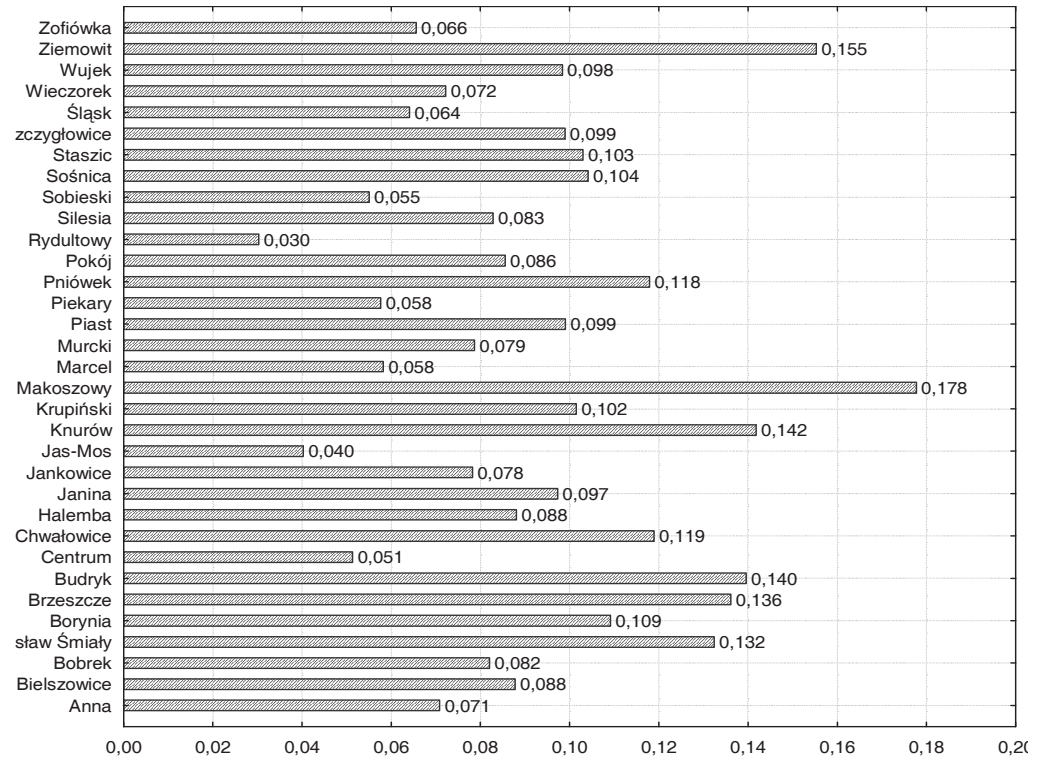
3.3.2. Metoda badawcza

Oznaczenia zawartości rtęci w próbkach węgla i odpadach wykonano za pomocą techniki wysokotemperaturowego spalania, sprzężonego z generacją „zimnych par” atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) i amalgamacji na złotym kolektorze.

W celu oznaczenia rtęci użyty został analizator MA-2000 Nippon Instrument Corporation. Zastosowane w nim połączenie pieca wysokotemperaturowego oraz złotego amalgamatora umożliwia oznaczenie zawartości rtęci bezpośrednio z badanego materiału. Pozwala to uniknąć długiego procesu przygotowania (mineralizacji) próbki, który może wpłynąć na straty galitu, a jednocześnie zużywać duże ilości niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska odczynników chemicznych, energii elektrycznej i wody. Rozwiązanie w postaci zateżnienia par rtęci na złotym amalgamatorze wpływa znacząco na obniżenie granicy oznaczalności rtęci w stosunku do wcześniej stosowanych metod analitycznych (Michalska 2008).

W celu zapewnienia spójności badawczej oraz walidacji metody przeprowadzono kontrolę próbek ślepych odczynnikowych oraz wielokrotne analizy różnych roztworów wzorcowych i materiałów certyfikowanych (Michalska 2011).

Na podstawie wyników badań oszacowano średnią zawartość rtęci w węglu wydobywanym w kopalniach GZW. Wykres ilustrujący zmienność w kopalniach przedstawiono na rysunku 6. Analizie poddano ponad 130 próbek surowego węgla kamiennego wydobytego w 30 kopalniach.



Rys. 6. Średnia zawartość rtęci [mg/kg] w węglu kamiennym z danej kopalni (oprac. własne)

Fig. 6. Average mercury content [mg/kg] in hard coal from a given mine (own work)

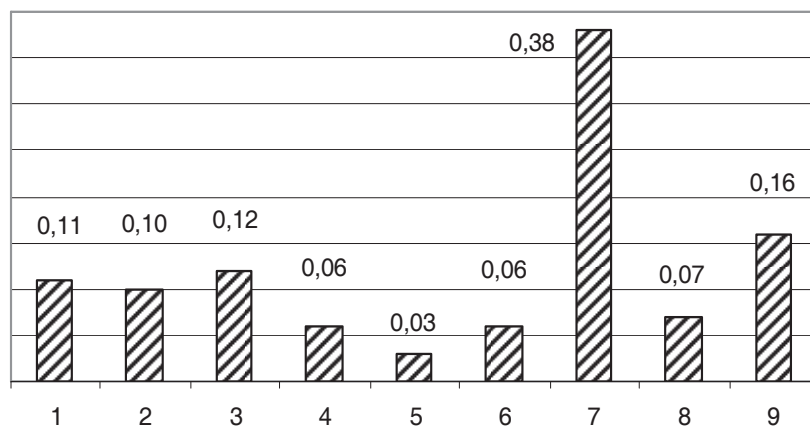
Średnia wartość zawartości rtęci we wszystkich badanych kopalniach, z prawdopodobieństwem 95%, zawarta jest w przedziale 0,08–0,11 mg/kg (ppm). Wahanie średniej zawartości między poszczególnymi kopalniami, różni się jednak o wartość rozstępu do 0,15 mg/kg (ppm) Hg, co jest ściśle związane z charakterystyką pokładów węglowych.

W przedziale ograniczonym dolnym kwartylem (od 25%) i górnym kwartylem (75%) znajduje się średnią zawartość 0,07–0,12 mg/kg (ppm) Hg, natomiast większość populacji (80%) mieści się w zakresie 10 i 90 percentyla. Są to średnie zawartości rtęci z przedziału 0,06–0,14 mg/kg (ppm).

Wykres średniej zawartości rtęci w poszczególnych kopalniach węgla kamiennego wskazuje na największe średnie wartości uzyskane w kopalniach: „Makoszowy”, „Ziemowit” (obie należą do Kompanii Węglowej SA) i „Budryk” (należącej do Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA).

3.4. Zmienność zawartości Hg

Zawartość rtęci w próbkach ciągu technologicznego wydobycia oraz przetworstwa węgla kamiennego omówiono na przykładzie wybranego zakładu górniczego i przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Zawartość rtęci [mg/kg] w próbkach: 1 – urobek, 2 – węgiel surowy, 3 – odpady wydobywcze, 4 – koncentrat z przeróbki, 5 – odpady z przeróbki, 6 – placki z flotacji, 7 – odpady z osadzarki, 8 – placki komorowe, 9 – odpad ze składowiska (oprac. własne)

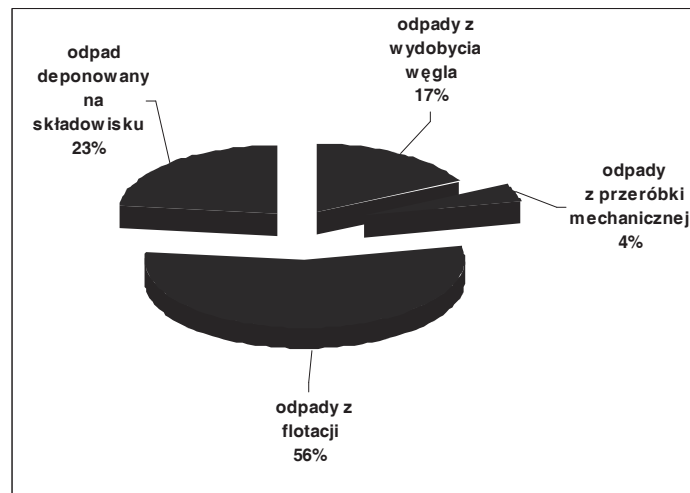
Fig. 7. Mercury content [mg/kg] in samples: 1 – output, 2 – raw coal, 3 – mining wastes, 4 – concentrate from processing, 5 – wastes from processing, 6 – trays from flotation, 7 – wastes from pulsator, 8 – chamber trays, 9 – storage wastes (own work)

W przypadku próbek z zakładu górniczego dla węgla surowego (1 i 2) uzyskano wartości 0,10/0,11 ppm, natomiast dla porównania w bazie danych sprawdzono, iż średnia zawartość Hg dla węgla pochodzącego z tego zakładu (z wyników zebranych w ostatnich latach) wynosi 0,10 ppm. Z danych zawartych w tabeli 3, uzyskanych w poszczególnych kopalniach węgla kamiennego wynika, iż uzyskana w prowadzonych badaniach, średnia zawartość rtęci w węglu, wynosząca 0,11 mg/kg (ppm), mieści się w zakresie 0,10–0,12 mg/kg (ppm). Stanowi to 15,6% wszystkich uzyskanych wyników dotyczących zawartości rtęci w węglu kamiennym, opisanych w niniejszym artykule.

Tabela 3. Tabela licznosci średniej zawartości rtęci w węglu (oprac. własne)

Klasa	Tabela licznosci: Srednia (Statystyki opisowe (Kopal_Hg_dane))					
	Liczba	Skumulow. Liczba	Procent Ważnych	Skumul. % Ważnych	% ogółu Przypadki	Skumulow. Ogółu
0,000000<x<=,020000	0	0	0,0	0,0000	0,0000	0,0000
,020000<x<=,040000	1	1	3,1	3,1250	3,1250	3,1250
,040000<x<=,060000	5	6	15,6	18,7500	15,6250	18,7500
,060000<x<=,080000	6	12	18,8	37,5000	18,7500	37,5000
,080000<x<=,100000	9	21	28,1	65,6250	28,1250	65,6250
,100000<x<=,120000	5	26	15,6	81,2500	15,6250	81,2500
,120000<x<=,140000	3	29	9,4	90,6250	9,3750	90,6250
,140000<x<=,160000	2	31	6,3	96,8750	6,2500	96,8750
,160000<x<=,180000	1	32	3,1	100,0000	3,1250	100,0000
Brakujące	0	32	0,0		0,0000	100,0000

Dla odpadów pochodzących z analizowanego zakładu górniczego udział zawartości rtęci przedstawiono na rysunku 8. Przeprowadzone badania potwierdzają, że zawartość rtęci w odpadach pochodzących z wydobycia i przeróbki węgla jest znacząco większa od zawartości rtęci w samym węglu surowym. Odpady te, głównie wydobywcze, najczęściej zagospodarowywane są w podziemiach kopalń lub też przetwarzane na kruszywa stosowane, np. w budownictwie drogowym. Pozostałe odpady, z większą zawartością związków rtęci, transportowane są na składowiska, stanowiąc podstawowe źródło emisji tego pierwiastka do środowiska przyrodniczego w obrębie omawianego sektora przemysłowego. Zawartość rtęci w badanych odpadach mieści się w zakresie dolnego i górnego kwartylu od 0,07 do 0,27 mg/kg (ppm) z maksymalną wartością 0,38 ppm. Jest to ponad czterokrotnie wyższa wartość, niż w surowym węglu. Uzyskany zakres średniej zawartości rtęci w odpadach z przemysłu górniczego (baza danych) wynosi na poziomie ufności 95%: 0,077–0,121 ppm.



Rys. 8. Udział zawartości rtęci w odpadach z przemysłu górniczego w badanym zakładzie górniczym (oprac. własne)

Fig. 8. Percentage of mercury content in mining waste of a given mining plant (own work)

Przeprowadzając badania dodatkowo oznaczono zawartość rtęci w wyciągach wodnych, a średnia wartość rtęci wymywanej dla odpadów składowanych na składowiskach wynosi 0,005 mg/kg. Oznacza to, że średnio z 1 kg deponowanej próbki może zostać wymyte 5 mg Hg. W przeliczeniu na 1000 Mg odpadu jest to wielkość wynosząca 5 g Hg. Podana wartość jest szacunkowa, gdyż uwalnianie ksenobiotyków uwarunkowane jest bardzo wieloma czynnikami. Należy jednak pamiętać, że właśnie na składowisku wielkość depozycji odpadów jest podawana w megagramach.

4. DYSKUSJA

Badania węgla wydobywanego w południowej części Polski wykazały, że średnia zawartość rtęci mieści się w przedziale 0,08–0,11 mg/kg na poziomie ufności 95%. Dla porównania, według raportu Eurelectric, cytowanego przez Ministerstwo Gospodarki w roku 2009, zawartość rtęci w węglu eksportowanym do Holandii wynosiła 0,35 mg/kg, natomiast do Austrii wahała się od 0,06 do 0,2 mg/kg². W tabeli 4 przedstawiono zawartość rtęci w węglu importowanym przez Holandię z różnych krajów. W raporcie podano także wyniki badań zawartości rtęci w węglu pochodzącym z Zakładu Górniczo-Energetycznego Sobieski Jaworzno III, jakie wykonano w roku 2002 (Polityka energetyczna... 2009):

- dla mułu: 0,2 mg/kg,
- dla miazgu surowego: 0,21 mg/kg,
- dla miazgu po przeróbce: 0,10 mg/kg.

Tabela 4. Zawartość rtęci w węglu importowanym przez Holandię (oprac. własne na podstawie Polityka energetyczna... 2009)

Kraj eksportu	Zawartość rtęci, ppm
Polska	0,35
Dania	0,09
Niemcy	0,16
USA	0,14
Republika Południowej Afryki	0,09
Australia	0,08
Kolumbia	0,06
Rosja	0,06

Przeprowadzone zostały także szczegółowe badania zawartości rtęci w węglu wydobywanym w USA. W stanie Indiana zawartość rtęci wahała się od 0,02 do 0,31 ppm, średnio 0,11 ppm. Wykazano, iż tradycyjne płukanie zmniejsza zawartość rtęci do 0,02–0,18 ppm. Powyższe wartości oraz porównanie ich z danymi z innych stanów amerykańskich potwierdziły, że węgiel z Indiany jest dobrym źródłem paliwa, przeznaczonym do użytku, z uwagi na obowiązujące i nowo tworzone przepisy w sprawie emisji rtęci (Mastalerz, Drobnik, Filippelli 2006). Podobne wyniki uzyskano dla próbek węgla w północnych Appalalach oraz w regionie Uinta w stanie Wyoming, gdzie otrzymano średnie wartości w zakresie od 0,07 do 0,24 ppm (Tewalt, Bragg, Finkelman 2001).

² W zależności od kopalni, z której pochodził węgiel.

Aktualne badania przeprowadzone w Polsce, na tle światowego wydobycia węgla kamiennego, nie wykazują znaczącej różnicy poziomu zawartości rtęci w rodzimym węglu kamiennym.

5. PODSUMOWANIE

Wiedza o źródłach zanieczyszczenia rtęcią, jej transferze w cyklu życia węgla oraz migracji z odpadów, jest pierwszym etapem do prowadzenia działań w kierunku minimalizacji kontaminacji środowiska jej związkami.

Przeprowadzone badania pozwoliły na zweryfikowanie i uzupełnienie stanu wiedzy, prezentowanej w literaturze krajowej i zagranicznej³. Badania to ważny etap, umożliwiający poznanie zależności między zawartością rtęci w produktach i odpadach z przemysłu górniczego.

Uzyskane wyniki badań zostały zaimplementowane do struktur istniejących już baz danych, uzupełniając wiedzę o czynnikach wpływających na emisję rtęci w Polsce z sektora przemysłu wydobywczego i przerobczego węgla kamiennego. Tworzone bazy mogą stanowić przydatne narzędzie diagnostyczne w rozwiązywaniu problemów środowiskowych.

Rezultaty przeprowadzonych badań są elementem opracowywanego modelu wpływu procesów wydobycia i użytkowania paliw stałych na emisję związków rtęci. Model ten ułatwi ocenę zgodności mierzalnych wielkości emisji z wartościami dopuszczalnymi, prognozowanie zanieczyszczenia środowiska związkami rtęci pochodzącymi z antropogenicznej emisji oraz minimalizację zanieczyszczenia środowiska rtęcią.

Literatura

1. Alloway B.J. (1995): *Heavy Metals in Soils*. Second edition. Blackie Academic & Professional.
2. Appleton J.D., Weeks J.M., Calvez J.P.S., Beinhoffd C. (2005): *Impacts of mercury contaminated mining waste on soil quality, crops, bivalves, and fish in the Naboc River area. Mindanao, Philippines*. J.D. Appleton Published by Elsevier B.V.
3. Dubiński J., Turek M., Aleksa H. (2005): *Węgiel kamienny dla energetyki zawodowej w aspekcie wymogów ekologicznych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 2, s. 5–21.
4. Dyrektywa (2010): *Dyrektywa 2010/75/EU w sprawie emisji przemysłowych*. Wymóg prowadzenia pomiarów emisji całkowitej rtęci w źródłach opalanych węglem.
5. Feng X., Qiu G., Wang S., Sang L. (2003): *Distribution and speciation of mercury in surface waters in mercury mining areas in Wanshan, Southwestern China*. *Journal de Physique IV France* Vol. 107, s. 455.
6. Finkelman R.B. (2004): *Potential health impacts of burning coal beds and waste banks*. Elsevier B.V.
7. Friedman B. (1989): *Environmental Ecology*. San Diego, Academic Press. Inc.
8. Gworek B. (1998): *Rtęć w środowisku naturalnym i odpadach*. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 14.

³ Wiedza o zawartości oraz transferze rtęci w cyklu życia węgla kamiennego, od jego wydobycia, do powstawania odpadów po przeróbce węgla.

9. Hławiczka S. (2008): Rtęć w środowisku atmosferycznym. Works & Studium No. 73.
10. Hylander L.D., Meili M. (2005): 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. J.D. Appleton Published by Elsevier B.V.
11. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999): *Biochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, Wydaw. Naukowe PWN.
12. Kłojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J. (2010): Rtęć w gruntach w otoczeniu wybranych składowisk odpadów górnictwa węglowego. *Polityka Energetyczna* T. 13, z. 2.
13. Kolker A., Belkin H.E. (2007): Characteristics of mercury-rich and extreme mercury-rich coals in the Donbas Region of Ukraine and Guizhou Province China. *Proceedings International Conference on Coal Science and Technology*, Nottingham, England.
14. Loredo J., Ordóñez A., Pendás F. (2002): Hydrogeological and geochemical interactions of adjoining mercury and coal mine spoil heaps in the Morgao catchment (Mieres, NW Spain). *Challenges in the characterization and prediction of the hydrogeology and geochemistry of mined ground*. The Geological Society of London. Special Publications, 198:1–16.
15. Marabini A.M., Plescia P., Maccari D., Burrigato F., Pelino M. (1998): New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre.
16. Mastalerz M., Drobnik A., Filippelli G. (2006): Mercury Content of Indiana Coals. Research of Indiana Geological Survey, Indiana University.
17. Michalska A. (2008): Zastosowanie techniki wysokotemperaturowego spalania sprzężonej z metodą „zimnych par” atomowej spektrometrii absorpcyjnej (CVAAS) do oznaczania rtęci w wybranych odpadach. *Aktualne Problemy Chemii Analitycznej*. Katowice, Górnośląskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk.
18. Michalska A. (2010): Analiza zanieczyszczenia środowiska rtęcią na terenie województwa śląskiego. *Journal of Ecology and Health* nr 4, s. 165–168.
19. Michalska A. (2011): Minimalizacja zanieczyszczenia środowiska związkami rtęci pochodzącymi z wydobycia, przeróbki, spalania paliw stałych i deponowania odpadów poprocesowych. Etap II: Opracowanie metodologii badań próbek środowiskowych dla oceny modelu wpływu wydobycia, przeróbki, spalania węgla oraz deponowania odpadów na zanieczyszczenie środowiska związkami rtęci. Katowice, Praca statutowa Głównego Instytutu Górnictwa.
20. Olkusiński T. (2007): Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *Polityka Energetyczna* T. 10, z. 2.
21. *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*. Warszawa, Ministerstwo Gospodarki 2009.
22. Pyka I., Wierzchowski K. (2010): Problemy z rtęcią zawartą w węglu kamiennym. *Geologia i Geoinżynieria* T. 34, z. 4/1, s. 241–249.
23. Susan J., Tewalt S.J., Bragg L.J., Finkelman R.B. (2001): Mercury in U.S. Coal – Abundance, Distribution and Modes of Occurrence. Report of U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey.
24. Zielonka U., Hławiczka S., Fudala J., Wängberg I., Munthe J. (2005): Seasonal mercury concentrations measured in rural air in Southern Poland. Contribution from local and regional coal combustion. *Atmospheric Environment* Vol. 39, s. 7580–7586.