

# Możliwości oceny zanieczyszczenia handlowego węgla kamiennego rtęcią na podstawie analiz próbek pokładowych

## Possibilities of assessment of commercial hard coal contamination with mercury on the basis of analyses of seam coal samples



Dr inż. Ireneusz Pyka<sup>\*)</sup>



Dr inż. Krzysztof Wierzchowski<sup>\*)</sup>

**Treść:** W artykule omówiono badania zawartości rtęci w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych oraz dwóch grupach produktów handlowych: sortymentach średnich i grubych łącznie (węgiel wzbogacony) oraz w sortymentach innych (węgiel głównie surowy – niewzbogacony). Przeprowadzono porównania w celu oceny czy wyniki oznaczeń zawartości rtęci w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych mogą być wykorzystane do prognozowania wyników zawartości rtęci w węglach handlowych, czyli do oceny zagrożeń środowiskowych (emisje) zużytkowania węgla, jako alternatywy dla bezpośrednich pomiarów emisji rtęci u użytkowników węgla. Możliwości te są ograniczone, a różnice między zawartością rtęci w próbkach bruzdowych dokumentacyjnych, a zawartością rtęci w produktach są nieco inne niż opisane w literaturze, np. dotyczące węgla amerykańskich. Badania są ograniczone do węgla kamiennego do celów energetycznych, wydobywanego w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

**Abstract:** This paper presents the analyses of mercury content in samples taken from coal seams, so called seam channel samples, for documentary purposes in two groups of coal commercial products (sized coals): pea coals, nuts and cobbles analyzed together (constituting the cleaned coal) and all remaining sized coal products analyzed together (constituting raw coal or only partially cleaned). Comparisons were performed to assess whether the results of mercury content determinations for seam coal samples could be used for prognoses of the results of mercury content determinations for coal products and furthermore for the assessment of the environmental impacts (emission) of coal usage, as the alternative to direct mercury emissions measurements. One can conclude that such prognoses are limited and the differences between the results of determinations of mercury content in coal in seams and in products are different than those described in the literature, for example concerning US coals. The analyses are limited to the steam coal exploited in collieries located in the Upper Silesian Coal Basin.

### Słowa kluczowe:

węgiel kamienny do celów energetycznych, próbki pokładowe, zawartość rtęci, prognozy emisji rtęci

### Key words:

steam hard coal, seam samples, mercury content, mercury emissions prognosis

## 1. Wprowadzenie

Zużytkowanie węgla odbywa się z coraz mniejszym jego wpływem na środowisko. Opracowano, wdrożono i w dalszym ciągu rozwija się technologie ograniczające przedostawanie się do elementów środowiska naturalnego, różnych zanieczyszczeń, uwalniających się podczas spalania węgla. Są to tzw. czyste technologie węglowe. Jest to obszerne pojęcie obejmujące zarówno działania na etapie pozyskania surowca węglowego, jego zużytkowania oraz zagospodarowa-

nia produktów odpadowych. Jest to też pojęcie dynamiczne, co znaczy, że katalog działań zapobiegających zagrożeniom dla środowiska, których generowanie przypisuje się produkcji, a zwłaszcza zużytkowaniu węgla, ulega ciąglemu powiększaniu. Nie chodzi raczej o identyfikację nowych zagrożeń, ale o podejmowanie działań, mających na celu zmniejszenie zagrożeń środowiskowych wcześniej rozpoznanych, ale z różnych przyczyn nieobjętych regulacjami prawnymi, nakazującymi ich ograniczenie.

Przykładem takiego zagrożenia są emisje rtęci do atmosfery podczas zużytkowania węgla. Są one identyfikowane od dawna, ale czy to z powodu braku dogłębnego rozpoznania

<sup>\*)</sup> Główny Instytut Górnictwa w Katowicach

skali zanieczyszczenia węgla rtęcią, czy też braku rozpoznania skutecznych metod redukcji emisji rtęci podczas spalania węgla, stosunkowo niedawno podjęto działania w kierunku objęcia tych emisji regulacjami prawnymi. Stwierdza się, że znacząca redukcja emisji rtęci ma miejsce w wyniku tzw. efektu towarzyszącego procesom redukcji emisji do atmosfery innych zanieczyszczeń: pyłów,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  [19,23]. Wersja robocza dokumentu referencyjnego dla dużych obiektów spalania (LCP) [2] proponuje wprowadzenie, na obszarze Unii Europejskiej, dopuszczalnych poziomów emisji rtęci do atmosfery ze spalania węgla, powiązanych z najlepszymi dostępnymi technologiami (BAT). W Kanadzie i USA, a także w Chinach, z różną skutecznością, i w różnej skali, podjęto już działania legislacyjne dotyczące bezpośrednio oceny i redukcji emisji rtęci do atmosfery podczas spalania węgla [20]. Z uwagi na dużą mobilność rtęci w środowisku i uznanie rtęci za zagrożenie globalne, zostały podjęte również działania w skali globalnej. W ich efekcie w 2013 roku Międzynarodowy Komitet Negocjacyjny uzgodnił treść „Konwencji Minamata na temat rtęci” [8]. 24 września 2014 r. Polska konwencję podpisała [9]. Obecnie trwają prace nad dokumentami wykonawczymi do Konwencji.

Ważnym elementem działań, mających na celu redukcję emisji rtęci z procesów spalania węgla, jest rozpoznanie skali zanieczyszczenia węgla rtęcią. W Polsce podjęto ten temat z pewnym opóźnieniem, co zaowocowało przypisaniem polskiemu węglom niekorzystnego wizerunku, jako silnie zanieczyszczonych rtęcią [21]. Tego typu wizerunek do dzisiaj znajduje ślad w dokumentach unijnych [2]. Było to wynikiem, przede wszystkim braku rozpoznania tematu w Polsce i dostępności niewielu, niereprezentatywnych, wyników oznaczeń zawartości rtęci w polskich węglach.

Sytuacja ta uległa już zmianie na lepsze. W kilku ośrodkach zgromadzono bogate bazy danych o zawartości rtęci w polskich węglach [11, 18, 24, 25]. W 2013 roku zrekalkulowano wartości rocznych emisji rtęci do atmosfery, na podstawie zwiększonej liczby dostępnych informacji o zanieczyszczeniu węgla rtęcią, a zwłaszcza w oparciu o pomiary emisji rtęci podczas spalania węgla [7]. Na rysunku 1 zobrazowano kształtowanie się starych i nowych statystyk GUS, opisujących roczne emisje rtęci do atmosfery w Polsce. Na powyższym rysunku przedstawiono też zmiany zużycowania węgla (kamiennego i brunatnego) w polskiej gospodarce w ostatnich latach (w przeliczeniu na energię zawartą w wę-

glu) [7]. Jak widać, wyraźny spadek emisji rtęci, raportowany przez GUS do 2013 roku, szczególnie za lata po roku 2010, nie jest odzwierciedlony silnym spadkiem zużycia węgla w Polsce. Dodatkowo trudno szukać w tym okresie, innych uzasadnień tak znacznego spadku emisji rtęci w Polsce typu: intensywne działania w zakresie ochrony środowiska i redukcji emisji innych zanieczyszczeń do atmosfery w energetyce (dające wpływ efektu towarzyszącego na emisje rtęci), czy też działania w górnictwie (rozszerzanie wzbogacania węgla w kopalniach) jako metody redukcji zanieczyszczenia węgla handlowych rtęcią [19,20]. Wszystko wskazuje, że przez lata zawyżano statystyki dotyczące emisji rtęci do atmosfery, głównie z powodu braku miarodajnych danych wejściowych. Nie zmienia to jednak faktu, że w Polsce głównym źródłem tej emisji, ponad 90 % [12], jest spalanie węgla.

Gromadzone dane o zanieczyszczeniu węgla rtęcią mają różną genezę i różny charakter. Jedne instytucje gromadzą dane o zanieczyszczeniu rtęcią węgla handlowych, inne partii węgla spalanych w elektrowniach [24, 25], w próbkach technologicznych [18], jeszcze inne o zawartościach rtęci w różnych próbkach węglowych, trafiających do nich do analiz. Oznacza się również zawartość rtęci w próbkach pokładowych [3, 11].

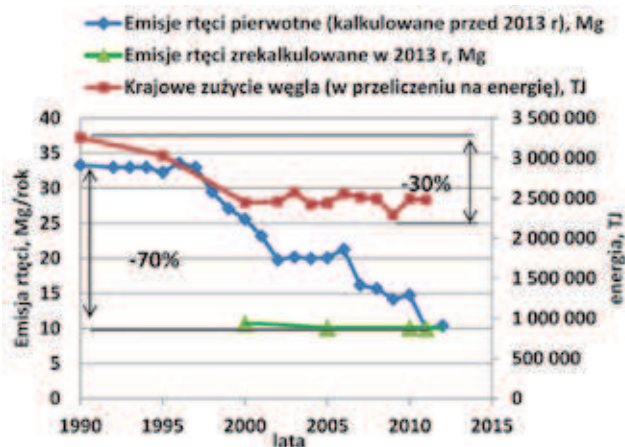
Zasadne jest pytanie, czy wszystkie te bazy danych są przydatne do oceny skali zanieczyszczenia polskich węgla rtęcią i wykorzystania do celów statystycznych, np. do szacowania emisji, jako alternatywy dla wciąż w małym stopniu praktykowanego pomiaru emisji rtęci u użytkowników węgla.

W artykule omówiono cele pobierania próbek pokładowych i opierając się na licznych wynikach oznaczeń zawartości rtęci w próbkach pokładowych, przeprowadzono ocenę ich przydatności do ww. celu. W analizie uwzględniono kopalnie wydobywające węgiel kamienny do celów energetycznych, wchodzące w skład: Kompanii Węglowej S.A., Katowickiego Holdingu Węglowego S.A., Tauronu Wydobywanie S.A. oraz PG Silesia.

## 2. Zasady i cele pobierania próbek pokładowych

W Polsce procedury pobierania próbek pokładowych są znormalizowane. W zbiorze Polskich Norm znaleźć można dwie aktualne normy, w których sformułowano wytyczne pobieranie tego typu próbek [14, 16]. Nie wchodząc w szczegóły obu norm, zasadnicza różnica sposobu pobierania próbek dotyczy odrzucania lub nie zanieczyszczeń występujących w opróbowywanych pokładach węgla. Norma PN-G-04501 z 1998 roku, opisująca pobieranie próbek pokładowych w postaci bruzdy (próbka bruzdowa), wprowadza zasadę nie włączania do próbki pobieranej z pokładu przerostów w nim występujących o grubości powyżej 0,3 m. Celem pobierania próbek, zgodnie z wytycznymi tej normy, jest pozyskanie reprezentatywnego materiału do badań zarówno właściwości fizycznych jak chemicznych węgla. W normie PN-ISO 14180, będącej tłumaczeniem normy międzynarodowej [10], ustanowiono wytyczne wielu sposobów (technik) pobierania próbek, nie podając jednak szczegółowych celów ich pobierania i różnic pobrania, wynikających z tego tytułu, w tym nie określono czy podczas pobierania próbki odrzuca się zanieczyszczenia identyfikowane w pokładzie. Należy nadmienić, że w zbiorze norm wycofanych można znaleźć wcześniejszą wersję normy PN-G-04501 zastąpioną wersją z 1998 roku [14], w której mówi się o nie włączaniu do próbki pokładowej przerostów o grubości powyżej 0,05 m występujących w pokładzie. Zgodnie z tytułem tej normy celem pobierania próbek miały być wyłącznie analizy chemiczne węgla.

Warto odnotowania jest, że w normie ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 4596-93 [1] wyróżnia



Rys. 1. Zmienność emisji rtęci oraz krajowego zużycia węgla (energia w węglu) w latach 1990÷2012 [7].

Fig. 1. Variation of mercury emissions and coal consumption (expressed in energy units) in Poland in the years 1990÷2012 [7]

się dwa cele pobierania próbek. Jednym z nich jest określenie stopnia uwęglenia węgla (jego typu). Wówczas do próbki nie włącza się, żadnych warstewek przerostów (zanieczyszczeń w pokładzie) o grubości powyżej 1 cm i innych zdefiniowanych zanieczyszczeń. W drugim przypadku mowa o wszelkich innych potrzebach pobierania próbek z pokładów węgla i wówczas brak wymogów dotyczących nie włączania do próbki zanieczyszczeń występujących w pokładzie w miejscu pobrania próbki.

Reasumując można stwierdzić, że pobieranie próbek z pokładów węgla przy stosowaniu opisanych w normach metod i wytycznych, w największym uproszczeniu może prowadzić do pozyskania dwóch różnych rodzajów próbek węgla, które mogą różnić się jakością węgla w próbce:

1. Próbki składające się prawie w całości z czystej materii węglowej z pokładu węgla. Pod względem jakościowym węgiel w próbce charakteryzuje się najczęściej bardzo małą zawartością popiołu. Pozyskuje się gotowy materiał, bez konieczności jego wzbogacania, do oznaczania parametrów chemicznych potrzebnych do celów klasyfikacji węgla, gdyż te zaleca się wykonywać na próbkach węgla o zawartości popiołu poniżej 10 %.
2. Wszystkie inne próbki (w tym o również bardzo małej zawartości popiołu, gdy opróbowywany pokład jest czysty, bez przerostów) przede wszystkim jednak charakteryzujących się znaczną zawartością popiołu, dochodzącą w sporadycznych przypadkach do 50 %. Zanieczyszczenie takich próbek, wyrażane przez zawartość popiołu, będzie zależne od zanieczyszczenia pokładu przerostami, itp. W skrajnych przypadkach zanieczyszczenia mogą pochodzić z warstw skały płonnej leżących w stropie lub spągu pokładu, jeżeli wysokość zabioru urządzenia urabiającego węgiel w pokładzie jest większa, niż miąższość pokładu, a próbkę pokładową pobiera się w celu określenia jakości urobku węglowego (tzw. furta eksploatacyjna).

Powyższe uogólnienie znajduje potwierdzenie w „Zasadach opróbowania pokładów węgla kamiennego w złożach kopalń KW S.A.”, przyjętych w Kompanii Węglowej S.A. w 2010 roku, w celu ujednoczenia zasad pobierania próbek pokładowych we wszystkich jej zakładach [6]. Zgodnie z tymi wytycznymi w Kompanii Węglowej S.A. pobierane są dwa główne rodzaje próbek pokładowych:

- próbki bruzdowe dokumentacyjne (prawie czysta materia węglowa),
- próbki bruzdowe produkcyjne (pozwalające na scharakteryzowanie jakości węgla pochodzącego z furty eksploatacyjnej).

Pozostałe spółki węglowe deklarują pobieranie próbek zasadniczo według norm, a w praktyce pobrane próbki są zgodne z podziałem według „Zasad opróbowania węgla...” KW S.A.

### 3. Program i zakres badań

W artykule skupiono się na analizie i ocenie rozkładu zawartości rtęci w próbkach pokładowych węgla oraz na ocenie przydatności informacji pozyskanych z analiz tego typu próbek. Próbki, w stanie analitycznym, pozyskano w okresie wiosna ÷ jesień 2014 roku. W próbkach oznaczono zawartość popiołu [15] i zawartość rtęci [17]. W przypadku rtęci w  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ppb). Konsultacje prowadzone na poszczególnych kopalniach potwierdziły, że przeważającą liczbę pobieranych próbek pokładowych stanowią, zgodnie z nomenklaturą z „Zasad opróbowania węgla...” KW S.A [6], próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne. Analizy i oceny przeprowadzone w niniejszym artykule dotyczą wyłącznie tego rodzaju próbek pokładowych.

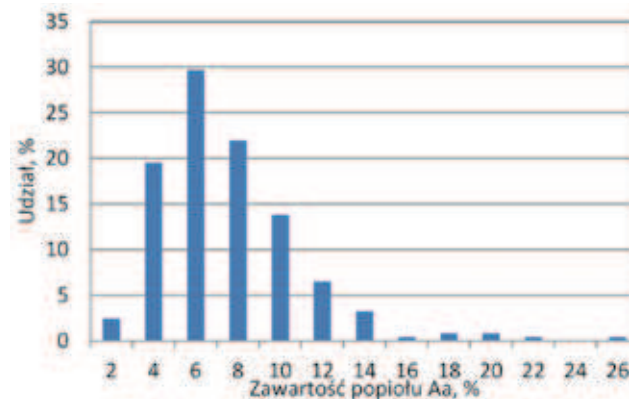
W celu oceny przydatności informacji o zawartości rtęci w próbkach bruzdowych dokumentacyjnych, porównano uzyskane wyniki z wynikami zawartości rtęci w produktach handlowych. Badano rozkład zawartości rtęci i popiołu w różnych sortymentach handlowych w kopalniach, z których pochodziły próbki pokładowe.

Wnioskowanie o przydatności informacji o zawartości rtęci w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych dla celów oceny zanieczyszczenia węgla handlowego rtęcią przeprowadzono na bazie porównania jakości (zawartości popiołu) węgla w próbkach bruzdowych i grupach produktów handlowych. Dla potrzeb niniejszej analizy wydzielono dwie grupy produktów handlowych (sortymentów). Pierwsza grupa to sortymenty średnie i grube, analizowane łącznie. Należy pamiętać, że w standardowych procesach przerobczych, nie pozyskuje się produktów o lepszych parametrach jakościowych niż sortymenty średnie i grube. Są to jedyne w pełni wzbogacone produkty węglowe we wszystkich polskich kopalniach. Drugą grupę stanowiły sortymenty handlowe skomponowane tylko częściowo na bazie węgla wzbogaconego lub w całości składające się z węgla surowego (głównie miały i muły) – sortymenty inne, również analizowane łącznie.

Zgromadzono i poddano analizom 246 próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych pochodzących z 24 zakładów górniczych. Pobrano również liczne próbki produktów, z których po połączeniu otrzymano 53 próbki w grupie sortymentów średnich i grubych i 49 próbek w grupie sortymentów innych. Próbki sortymentów reprezentowały średnią jakość tych produktów z co najmniej tygodniowej produkcji kopalń.

### 4. Wyniki badań

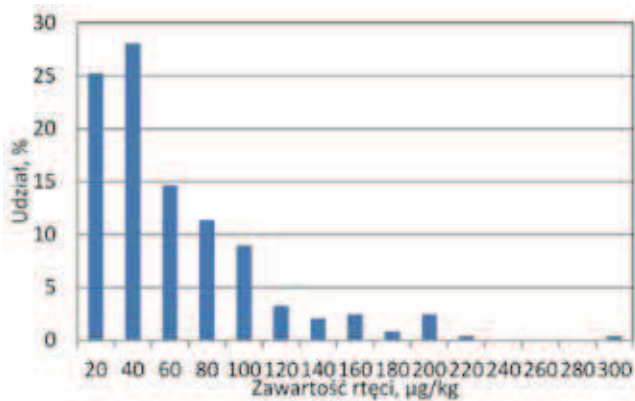
Na rysunkach 2 i 3 zobrazowano rozkłady zawartości popiołu i rtęci oznaczonych we wszystkich pozyskanych próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych. Na rysunkach 4 i 5 zobrazowano rozkłady zawartości popiołu i rtęci oznaczonych w próbkach sortymentów średnich i grubych. Na rysunkach 6 i 7 zobrazowano rozkłady zawartości popiołu i rtęci oznaczonych w próbkach sortymentów innych. Wszystkie empiryczne rozkłady badanych cech (zawartość popiołu i rtęci), dla ułatwienia ich oceny i porównań, opisują rozkład częstości względnych wyrażonych w procentach.



Rys. 2. Empiryczny rozkład zawartości popiołu w populacji 246 próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych, A<sup>a</sup>, %

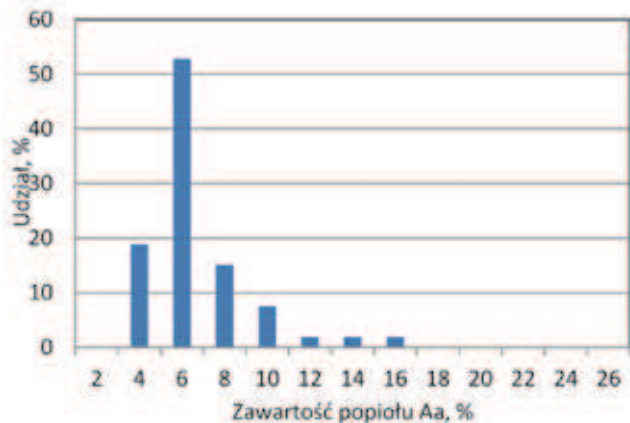
Fig. 2. Empirical distribution of ash in the population of 246 samples of seam coal, taken for documentary purposes, A<sup>a</sup>, %





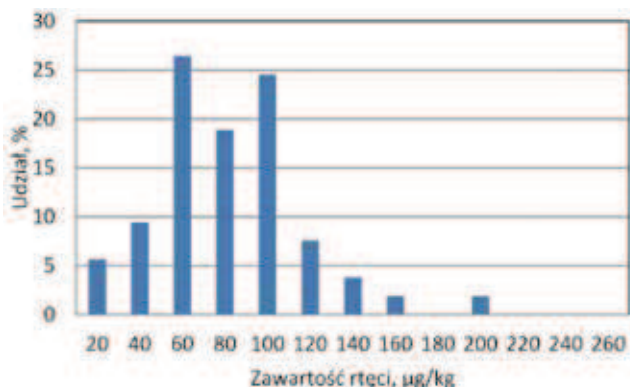
Rys. 3. Empiryczny rozkład zawartości rtęci w populacji 246 próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych, Hg<sup>a</sup>, µg/kg

Fig. 3. Empirical distribution of mercury in the population of 246 samples of seam coal, taken for documentary purposes, Hg<sub>a</sub>, µg/kg



Rys. 4. Empiryczny rozkład zawartości popiołu w populacji 53 próbek sortymentów średnich i grubych, A<sup>a</sup>, %

Fig. 4. Empirical distribution of ash in the population of 53 samples of pea coal, nuts and cobbles, A<sub>a</sub>, %



Rys. 5. Empiryczny rozkład zawartości rtęci w populacji 53 próbek sortymentów średnich i grubych, Hg<sup>a</sup>, µg/kg

Fig. 5. Empirical distribution of mercury in the population of 53 samples of pea coal, nuts and cobbles, Hg<sub>a</sub>, µg/kg

W tabelicy 1 zamieszczono wartości podstawowych statystyk analizowanych cech jakościowych dla populacji, których rozkłady zobrazowano na rysunkach 2÷7.

Tablica 1. Wyniki podstawowych statystyk analizowanych cech jakościowych populacji próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych oraz populacji próbek węgla handlowych, których rozkłady zobrazowano na rysunkach 2÷7.

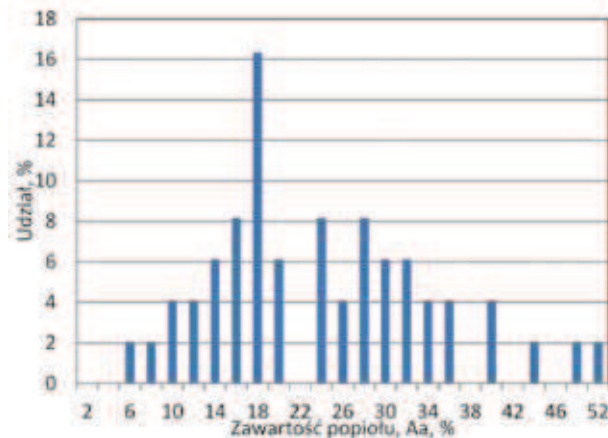
Table 1. Basic statistics of analyzed characteristics of populations of samples of seam coals (channel samples for documentary purposes) and population of products samples – the distributions of some statistics are given in Figures 2÷7

Statystyka	Próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne		Próbki sortymentów średnich i grubych		Próbki sortymentów innych	
	A <sup>a</sup> , %	Hg <sup>a</sup> , µg/kg	A <sup>a</sup> , %	Hg <sup>a</sup> , µg/kg	A <sup>a</sup> , %	Hg <sup>a</sup> , µg/kg
Wartość średnia	6,6	52	5,6	72	23,0	125
Wartość minimalna	1,6	4	2,7	11	5,5	30
Wartość maksymalna	24,5	298	14,1	191	51,8	282
Rozstęp	22,9	294	11,5	180	46,3	252
Odchylenie standardowe	3,5	46	2,3	33,6	10,4	51,3
Kwartył 1	4,2	20	4,2	48	15,8	86
Kwartył 3	8,1	72	6,3	95	29,6	159
Odchylenie ćwiartkowe	2,0	26	1,1	23,5	6,9	36,5

Legenda:

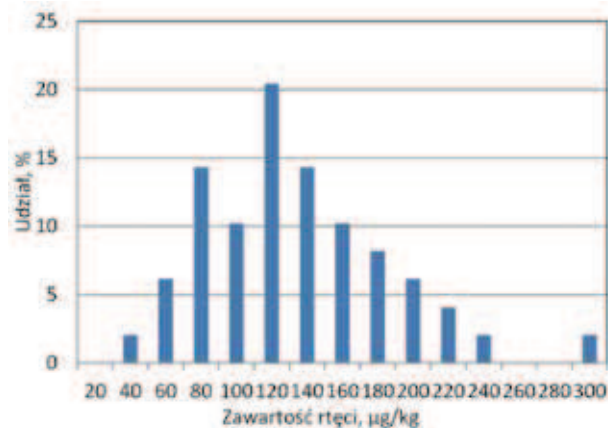
A<sup>a</sup> zawartość popiołu w stanie analitycznym

Hg<sup>a</sup> zawartość rtęci w stanie analitycznym



Rys. 6. Empiryczny rozkład zawartości popiołu w populacji 49 próbek sortymentów innych, A<sup>a</sup>, %

Fig. 6. Empirical distribution of ash in the population of 49 samples of other commercial products, A<sub>a</sub>, %



Rys. 7. Empiryczny rozkład zawartości rtęci w populacji 49 próbek sortymentów innych, Hg<sup>a</sup>, µg/kg

Fig. 7. Empirical distribution of mercury in the population of 49 samples of other commercial products, Hg<sub>a</sub>, µg/kg

## 5. Omówienie wyników badań

Porównanie danych zamieszczonych w tablicy 1 pozwala stwierdzić, że wybrane grupy badanych próbek wykazują zarówno podobieństwa, jak i różnice. Oceniając jakość węgla w próbkach na podstawie zawartości popiołu można twierdzić, że jakość węgla w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych i próbkach sortymentów średnich i grubych jest zbliżona. Średnia zawartość popiołu w badanych próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych wynosi około 6,6 %, a w próbkach sortymentów średnich i grubych około 5,6 %. Jakość węgla w próbkach sortymentów innych, wyraźnie odbiega od jakości węgla w pozostałych populacjach próbek. Są one gorszej jakości i charakteryzują się średnią zawartością popiołu wynoszącą około 23 %. Węgiel w próbkach sortymentów innych to albo sam węgiel surowy, albo z pewnym tylko dodatkiem węgla wzbogaconego. Porównanie całych badanych populacji, ich rozkładów (rysunki 2, 4 i 6), oraz innych statystyk, niż wartości średnie dla populacji, np. rozstępu i wartości maksymalnej pozwala znaleźć inne podobieństwa między rozkładem zawartości rtęci w węglu w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych i w węglu w próbkach sortymentów średnich i grubych oraz w sortymentach innych, niż te zidentyfikowane przy porównywaniu wartości średnich. W wypadku próbek sortymentów średnich i grubych mamy do czynienia ze stosunkowo małym rozrzutem wyników oznaczeń zawartości popiołu, około 11,5 punkta procentowego. W wypadku sortymentów innych rozstęp oznaczeń zawartości popiołu wynosi ponad 45 punktów procentowych, a w wypadku próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych rozstęp wyników oznaczeń wynosi prawie 23 punkty procentowe. Dwie ostatnie populacje dotyczą badań węgla surowego, bądź w dużym stopniu surowego, stąd i maksymalne wartości zawartości popiołu są w tych populacjach większe niż w wypadku węgla wzbogaconego. Maksymalne zawartości popiołu wynoszą około 14 % dla węgla wzbogaconego, około 25 % dla węgla w próbkach pokładowych i prawie 52 % dla węgla surowego w próbkach sortymentów innych.

Przyczyna różnicy jakości węgla między próbkami sortymentów średnich i grubych, a próbkami sortymentów innych jest oczywista. Te pierwsze są próbkami węgla w pełni wzbogaconego, z uwzględnieniem dostępnych i opłacalnych na dzień dzisiejszy technologii.

Podobnie kształtują się relacje między wynikami oznaczeń zawartości rtęci w badanych próbkach. Najmniejszą średnią zawartością rtęci charakteryzuje się węgiel w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych (około 52 µg/kg), zbliżoną, ale wyraźnie większą, w próbkach sortymentów średnich i grubych (72 µg/kg). Natomiast węgiel w próbkach sortymentów innych charakteryzuje się zdecydowanie większą średnią zawartością rtęci (125 µg/kg), prawie dwukrotnie większą, niż w próbkach sortymentów średnich i grubych i ponad dwukrotnie większą niż w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych.

Szczególną uwagę przykuwa jakość próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych. Można znaleźć pojedyncze próbki o zawartości popiołu ponad 14 % (rys. 2), ale 50 % wyników mieści się w przedziale 4,2 ÷ 8,1 %. Średnia zawartość popiołu w tych próbkach jest tylko nieznacznie wyższa od średniej zawartości popiołu w próbkach w pełni wzbogaconego węgla (sortymenty średnie i grube). Natomiast wartość ta jest zdecydowanie mniejsza od średniej zawartości popiołu w próbkach sortymentów innych (węgle w dużej części surowe – niewzbogacone). Interesujące jest również to, że w populacji 246 próbek pokładowych udział próbek o zawartości rtęci do 20 µg/kg sięga 25 % (rys. 3), natomiast

w przypadku populacji 53 próbek sortymentów średnich i grubych tylko nieco ponad 5 % próbek charakteryzuje się tak małą zawartością rtęci (rys. 5). W populacji 49 próbek sortymentów innych nie występują próbki o tak małej zawartości rtęci (rys. 7). Rozkład zawartości rtęci w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych, uwzględniając duży udział próbek węgla o bardzo małej zawartości rtęci (poniżej 20 µg/kg), znajduje potwierdzenie we wcześniejszej publikacji [3], co pozwala przypuszczać, że wówczas były badane również próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne.

Próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne mogą być użyte do prognozowania zawartości rtęci tylko w pełni wzbogaconych sortymentów handlowych kopalń. Warto przypomnieć, że sortymenty średnie i grube stanowią tylko około 15 ÷ 20 % tonażu węgla handlowego [5]. Można również, opierając się na ograniczonych do urobku surowego z kilku kopalń, badaniach rozkładu rtęci w funkcji gęstości ziarn urobku [18], wykazać, dlaczego przy minimalnie większym średnim zapopieleniu próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych, niż próbek sortymentów średnich i grubych, charakteryzują się one wyraźnie mniejszą średnią zawartością rtęci. Z dotychczasowych badań wynika [18], że często największą zawartością rtęci w węglu surowym charakteryzują się frakcje przerostowe. Przez przerosty w tym miejscu rozumie się nie przerosty w pokładzie, ale frakcje gęstościowe o gęstości pośredniej między gęstością czystego węgla, a gęstością ciężkich frakcji odpadowych, zidentyfikowanych podczas badań technologicznych urobku węglowego. Podczas pobierania próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych stosunkowo łatwo może dojść do niewłączenia przerostów do próbki. Natomiast wzbogacony urobek, w sposób nieunikniony jest zanieczyszczony przerostami, a te, uwzględniając stosowanie najczęściej dwuproduktowego wzbogacania i losowość procesów przerobczych, mają szansę trafić do koncentratów – węgla wzbogaconego, zwiększając w nich zawartość rtęci.

W literaturze, w przypadku analiz zanieczyszczenia węgla w pokładach rtęcią można znaleźć informacje, że zbadane wartości tego zanieczyszczenia nie mogą być bezpośrednio brane pod uwagę przy ocenie zagrożeń środowiskowych w wyniku emisji rtęci podczas spalania węgla. Przyczyną tego ma być fakt, że wartości oznaczeń rtęci w węglach w pokładach są wyższe, niż wartości oznaczeń rtęci w wyprodukowanych z nich węglach handlowych [4, 22]. Mowa tu o wpływie wzbogacania węgla. Z dotychczasowych badań i analiz wynika, że redukcja zawartości rtęci w węglu, podczas jego wzbogacania zależy od jego charakterystyk technologicznych. Stopień redukcji zawartości rtęci w węglu może wynosić od 0 do 50 %, a przy zastosowaniu specjalnych technik wzbogacania węgla do 70 % [19]. Stąd, w literaturze można spotkać uwagi, sugerujące stosowanie współczynników zmniejszających wartości zawartości rtęci, pozyskane w wyniku badań pokładowych węgla, przy wykorzystaniu tych informacji do celów oceny zagrożenia emisją rtęci. Współczynniki te mają odzwierciedlać stopień redukcji zawartości rtęci w węglu, która zachodzi podczas jego wzbogacania.

W przypadku polskich węgla do celów energetycznych, mamy do czynienia z nieco inną sytuacją. Oznaczone w próbkach bruzdowych pokładowych zawartości rtęci są mniejsze, niż oznaczone w produktach handlowych. Fakt, że są one zbliżone do zawartości rtęci w sortymentach średnich i grubych, które stanowią w pełni wzbogacony produkt węglowy, nie oznacza, że można te wartości przenieść na sytuację, kiedy całość urobku węglowego, byłaby w pełni wzbogacana. Z wcześniejszych badań [18] wynika, że urobek surowy pochodzący z jednej kopalni nie ma jednolitej charakterystyki technologicznej i rozkładu zawartości rtęci w całym zakresie

uziarnienia. To właśnie w zakresie urobku grubo uziarnionego, charakterystyka technologiczna jest taka, że najłatwiej jest zmniejszyć zawartość rtęci w produktach w stosunku do zawartości rtęci w węglu surowym. Znaczące zwiększenie zakresu wzbogacania węgla, to znaczy zwiększenie zakresu wzbogacania miałów, prawdopodobnie zmniejszy zawartość rtęci w pozostałych sortymentach węgla handlowych, ale stopnia tej redukcji nie można oceniać na podstawie wyników zmniejszenia zawartości rtęci w sortymentach średnich i grubych.

## 6. Wnioski

1. Próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne, stanowiące najliczniejszą grupę pobieranych próbek pokładowych, są przeznaczone głównie do oznaczania właściwości chemicznych węgla w pokładzie, w tym stopnia jego uwęglenia oraz typu węgla. Dlatego powinny charakteryzować się zawartością popiołu poniżej 10 %. Spośród badanych próbek tego typu około 87 % spełniało ten warunek. Średnia zawartość popiołu w populacji próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych, była tylko nieznacznie większa niż średnia zawartość popiołu w populacji próbek sortymentów średnich i grubych.
2. Zawartość popiołu w próbkach pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych jest zdecydowanie mniejsza, niż zawartości popiołu w próbkach sortymentów innych. Te ostatnie reprezentują głównie produkty skomponowane na bazie węgla surowego lub z niewielkim tylko udziałem węgla wzbogaconego.
3. Średnia zawartość rtęci w próbkach pokładowych dokumentacyjnych wynosi 52 µg/kg i jest o około 20 µg/kg mniejsza, niż zawartość rtęci w pełni wzbogaconych sortymentach grubych i średnich.
4. W populacji próbek pokładowych bruzdowych około połowa próbek ma zawartości rtęci mniejsze niż 40 µg/kg, a udział próbek o zawartości rtęci do 20 µg/kg wynosi około 25 %. W populacji wzbogaconych produktów handlowych grubych i średnich udziały te wynoszą odpowiednio 9 i 6 %, a w populacji sortymentów innych są jeszcze mniejsze.
5. Stwierdzono, że średnia zawartość rtęci w próbkach pokładowych wynosi niewiele ponad 70 % średniej zawartości rtęci w pełni wzbogaconych sortymentach grubych i średnich. Natomiast zawartości rtęci w próbkach pozostałych sortymentów są około trzykrotnie większe niż w próbkach pokładowych bruzdowych. Jest to sytuacja inna niż spotykana w literaturze, gdzie mówi się, że zawartość rtęci w próbkach pokładowych jest z reguły większa, niż zawartość rtęci w produktach handlowych. Biorąc pod uwagę średnie zawartości rtęci w badanych populacjach oraz rozkłady zawartości rtęci w tych populacjach należy wnioskować, że wyniki oznaczeń zawartości rtęci w próbkach bruzdowych pokładowych można wykorzystać do prognozowania zawartości rtęci w produktach handlowych w ograniczonym zakresie. Wynika to między innymi z faktu, że produkty handlowe w polskich kopalniach węgla kamiennego to zarówno węgle wzbogacone, o parametrach jakościowych zbliżonych do tych, jakimi charakteryzują się próbki pokładowe bruzdowe dokumentacyjne, jak i w dużym stopniu węgle surowe oraz mieszanki węgla surowego i wzbogaconego, które w znacznym i różnym stopniu odbiegają parametrami jakościowymi od próbek pokładowych bruzdowych dokumentacyjnych.

## Podziękowania

Wyniki zawartości rtęci i popiołu w produktach handlowych kopalń węgla kamiennego w Polsce pozyskano w wyniku realizacji projektu finansowanego w ramach Programu Badań Stosowanych Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, pt.: Opracowanie bazy danych zawartości rtęci w krajowych węglach, wytycznych technologicznych jej dalszej redukcji wraz ze zdefiniowaniem benchmarków dla krajowych wskaźników emisji rtęci – Baza Hg (PBS2/A2/14/2013). Autorzy dziękują za współpracę przy pozyskiwaniu i pobieraniu próbek pracownikom działów mierniczo – geologicznych i działów kontroli jakości węgla poszczególnych kopalń.

## Literatura

1. ASTM D 4596-93 Standard Practice for Collection of Channel Samples of Coal in a Mine
2. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Combustion Plants. Draft 1 (June 2013), s. 385 [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP\\_D1\\_June\\_online.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP_D1_June_online.pdf)
3. *Bojakowska I., Sokolowska G.*: Rteć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska. *Biuletyn PIG*, 394, 2001, 5–54
4. *Demir I., Ruch R.E., Damberger H.H., Harvey R.D., Steele J.D., Ho K.K.*: Environmentally critical elements in channel and cleaned samples of Illinois coals. *Fuel*, vol. 77, No. 1/2, 95÷107, 1998
5. *Dubiński J., Pyka I., Wierzchowski K.*: Stan aktualny i niektóre aspekty poprawy jakości węgla użytkowanego w energetyce zawodowej. *Przeгляд Górniczy*, 7-8, 2011
6. *Ganderska-Wojtaczka K.*: Charakterystyka jakościowa zasobów operatywnych i opróbowanie złóż węgla kamiennego Kompanii Węglowej S.A.. Materiały XXVI Konferencji z cyklu *Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej*, Zakopane, 14-17.10.2012
7. Główny Urząd statystyczny. *Ochrona środowiska. Roczniki 2008-2013*
8. <http://www.mercuryconvention.org/Convention/tabid/3426/Default.aspx>
9. [http://www.mos.gov.pl/artukul/7\\_archiwum/23417\\_polska\\_podpisala\\_konwencje\\_w\\_sprawie\\_rteci.html](http://www.mos.gov.pl/artukul/7_archiwum/23417_polska_podpisala_konwencje_w_sprawie_rteci.html)
10. ISO-14180 Solid mineral fuels – Guidance on the sampling of coal seams
11. *Klojzy-Kaczmarczyk B., Mazurek J.*: Studies of Mercury content in selected coal seams of Upper Silesian Coal Basin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, Tom 29, Zeszyt 4, 2013, 95-106
12. *Paczosa A.*: Emisja rtęci do powietrza. Konferencja „Problematyka rtęci w Polsce w świetle nowych globalnych rozwiązań legislacyjnych”. Ministerstwo Środowiska 20 listopada 2014 r.
13. PN-81/G-04501 Węgiel kamienny. Próbki pokładowe. Pobieranie i przygotowane do analizy chemicznej
14. PN-G-04501:1998 – wersja polska, Węgiel kamienny i antracyt – Pobieranie próbek pokładowych bruzdowych
15. PN-ISO 1171: 2002 Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu
16. PN-ISO 14180:2005 – wersja polska, Paliwa stałe – Metody pobierania próbek z pokładów węgla
17. Procedura SC-1.PB.23 (edycja 4 z dnia 27.02.2012) akredytowana metoda oznaczania zawartości rtęci Hg metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem zimnych par (CVAAS)
18. *Pyka I., Wierzchowski K.*: Technological Conditions of Mercury Content Reduction in Hard Coal Based on the ROM Coal from Several Polish Collieries. *Arch. Min. Sci.*, Vol. 55 (2010), No 2, p. 349÷371
19. *Sloss L. L.*: Economics of mercury control. CCC/134. London, UK, IEA Clean Coal Centre, 2008
20. *Sloss L. L.*: Legislation, standards and methods for mercury emissions control. CCC/195. London, UK, IEA Clean Coal Centre, 43 pp, 2012
21. *Tokarski S., Janikowski J.*: Problemy z rtęcią. *Koncern*, 8, 2004

22. *Toole-O'Neil B., Tewalt S.J., Finkelman R.B., Akers D.J.*: Mercury concentration in coal - unraveling the puzzle. *Fuel* 78, 47÷54, 1999
23. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Process Optimization Guidance for Reducing Mercury Emissions from Coal Combustion in Power Plants. Division of Technology, Industry and Economics (DTIE) Chemicals Branch Geneva, Switzerland November 2010
24. *Werner G., Głowacki E.*: Rzeczywisty poziom emisji rtęci ze źródeł energetycznego spalania paliw na terenie Polski w latach 2010-2014. Konferencja „Problematyka rtęci w Polsce w świetle nowych globalnych rozwiązań legislacyjnych”. Ministerstwo Środowiska 20 listopada 2014
25. *Wichliński M., Kobyłecki R., Bis Z.*: The investigation of mercury content in Polish coal samples. *Archives of Environmental Protection*. Vol. 39 no. 2, 141÷150, 2013
- 
- 

***Zwiększajmy prenumeratę  
najstarszego – czołowego miesięcznika  
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Górnictwa!***

Liczba zamawianych egzemplarzy określa zaangażowanie jednostki gospodarczej w procesie podnoszenia kwalifikacji swoich kadr!