

Stanisław HŁAWICZKA^{1,2*}, Marian CENOWSKI¹

¹ Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice

² Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii

ul. Dąbrowskiego 73, 42-200 Częstochowa

*e-mail: s.hlawiczka@ietu.katowice.pl

Systematyka procesów antropogennych generujących odpady stałe zawierające rtęć

Dokonano usystematyzowania procesów antropogennych generujących odpady stałe zawierające rtęć (OZHg), dzieląc je na 7 kategorii działalności. Kategoriami tymi są: oczyszczanie i wykorzystanie paliw kopalnych, wydobywanie i przetwórstwo rud metali, przetwórstwo mineralów zawierających rtęć (mineralów innych niż rudy metali nieżelaznych), procesy przemysłowe z intencjonalnym wykorzystaniem rtęci jako elementu technologii, produkcja i użytkowanie wyrobów zawierających rtęć, spalanie odpadów i oczyszczanie ścieków. W ramach tych 7 kategorii wydzielono 28 procesów, których stosowanie prowadzi do powstania OZHg. Stwierdzono, że spośród tej ilości wskazać można 13 procesów, które w warunkach Polski odpowiedzialne są lub były za tworzenie krajowego strumienia rtęci obecnej w odpadach stałych. Wyznaczono wielkość krajowego strumienia rtęci w odpadach powstających w ciągu roku (2009) w wyniku energetycznego spalania węgla; była to ilość ok. 2,9 Mg rtęci (bez rtęci zawartej w odpadach z procesów spalania paliw w małych źródłach ciepła w mieszkalnictwie, usługach i rolnictwie).

Słowa kluczowe: rtęć, odpady, inwentaryzacja, spalanie węgla

Wprowadzenie

Rtęć, podobnie jak inne metale ciężkie wyemitowane do środowiska, ma zdolność przemieszczania się pomiędzy poszczególnymi komponentami środowiska. Rtęć zawarta w odpadach stwarza zwłaszcza problemy o zasięgu lokalnym, lecz uwalnianie się tego metalu z odpadów i przenikanie do atmosfery, gleby i wód powierzchniowych może również oddziaływać na środowisko w skali przekraczającej zasięg lokalny.

Brak jest dotychczas klasyfikacji procesów antropogennych generujących odpady stałe zawierające rtęć (OZHg). W Polsce nie dokonano dotychczas zinventaryzowania krajowych procesów antropogennych generujących takie odpady, dlatego nie jest znana wielkość ładunku rtęci w nich zawartej. Przedstawienie propozycji klasyfikacji procesów generujących odpady stałe zawierające rtęć, wraz ze wskazaniem sposobu szacowania wielkości obszarowego ładunku rtęci zawartej w tych odpadach, jest celem tej pracy.

1. Pochodzenie rtęci w obszarze biosfery

Procesy, które powodują uwalniania się rtęci do biosfery i jej kumulację w organizmach żywych, w litosferze, hydrosferze i atmosferze, można pogrupować na następujące 4 główne kategorie [1]:

- uwalnianie się tego pierwiastka, zawartego w skorupie ziemskiej, w wyniku naturalnych procesów przyrodniczych;
- emisje antropogenne jako rezultat uwalniania się rtęci zawartej w surowcach mineralnych i paliwach kopalnych przetwarzanych przez człowieka;
- uwalnianie się rtęci z produktów wytworzonych przez człowieka, w których rtęć wykorzystana została intencjonalnie jako składnik wytworzonego produktu;
- reemisje, pochodzące z depozytów rtęci powstałych w wyniku osadzania tego metalu i jego związków, zwłaszcza w glebach i zbiornikach wód powierzchniowych.

Uwalnianie się rtęci zawartej w surowcach mineralnych i paliwach kopalnych przetwarzanych przez człowieka zachodzi zwłaszcza w procesach energetycznego wykorzystania węgla (w mniejszym stopniu ropy naftowej i gazu). Dochodzi wtedy przede wszystkim do zanieczyszczenia powietrza, a tylko część uwolnionej rtęci gromadzi się w generowanych odpadach stałych. Tworzenie OZHg ma zwykle miejsce podczas wydobycia i przetwórstwa metali, w szczególności metali nieżelaznych. Uciążliwość tych odpadów dla środowiska w dużym stopniu zależy od naturalnych zawartości rtęci w rudach metali i innych mineralnych elementach skorupy ziemskiej.

Przez długi okres czasu, zwłaszcza kiedy nie były znane ujemne oddziaływania rtęci na zdrowie człowieka, rtęć wykorzystywana była, i nadal jest, jako składnik różnych wytwarzanych produktów, będących potencjalnym strumieniem OZHg. Rtęć jest składnikiem katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym, np. do produkcji niektórych tworzyw sztucznych czy aldehydów. Rtęć jest też często niezbędnym elementem określonego procesu technologicznego. Dobrym przykładem intencjonalnego stosowania rtęci na dużą skalę jest jej zastosowanie w procesie produkcji chloru metodą rtęciową. W rezultacie przebudowy lub likwidacji hal produkcyjnych, w których prowadzone były procesy z wykorzystaniem rtęci, rtęć obecna będzie w tworzącym się gruzie budowlanym [2].

Procesem, w którym dochodzi do uwalniania się rtęci do środowiska, jest jej reemisja z niezabezpieczonych OZHg. Źródłem reemisji rtęci mogą też być pozostałości po spaleniu roślin zawierających rtęć (obecnej tam w wyniku stosowania środków ochrony roślin), jak również osady denne jako efekt zrzutu ścieków zanieczyszczonych rtęcią.

2. Kategorie działalności generujące odpady stałe zawierające rtęć

Obecność rtęci w odpadach jest końcowym rezultatem uwalniania się rtęci zawartej w surowcach mineralnych i paliwach kopalnych przetwarzanych przez człowieka oraz jest wynikiem stosowania rtęci jako dodatków do różnych produk-

tów wytworzonych przez człowieka. Rtęć w odpadach pojawia się również w przypadkach, kiedy metal ten jest elementem technologii produkcji. Dlatego więc OZHg powstają zarówno w procesach wydobywania surowców mineralnych i paliw kopalnych, jak również podczas produkcji, przetwarzania i wykorzystania wyrobów. Odpad zawierający rtęć może pojawić się na końcu całego procesu wykorzystania produktu, ale również na poszczególnych etapach cyklu produkcji i użytkowania wyrobów.

Procesy o charakterze antropogennym, odpowiedzialne za generowanie OZHg, można pogrupować w następujące główne kategorie działalności:

1. Oczyszczanie paliw kopalnych i ich wykorzystanie do produkcji ciepła i energii elektrycznej
2. Wydobywanie i przetwórstwo rud metali
3. Przetwórstwo minerałów (innych niż rudy metali) zawierających rtęć
4. Procesy przemysłowe z intencjonalnym wykorzystaniem rtęci jako niezbędnego elementu procesu technologicznego
5. Produkcja i użytkowanie wyrobów zawierających rtęć
6. Spalanie odpadów
7. Oczyszczanie ścieków

W ramach wymienionych głównych kategorii działalności człowieka generujących OZHg istnieje wiele procesów tworzących daną kategorię. Poniżej przedstawiono charakterystykę poszczególnych kategorii, wskazując przyczyny zaliczenia ich do procesów antropogennych prowadzących do powstania odpadów, o których mowa.

2.1. Oczyszczanie i wykorzystanie paliw kopalnych

Obecność rtęci w strumieniu odpadów tworzących się w procesach oczyszczania i wykorzystania paliw do produkcji ciepła i energii elektrycznej dotyczy zwłaszcza procesów:

- wzbogacania węgla,
- spalania węgla,
- oczyszczania gazu ziemnego,
- rafinacji ropy naftowej.

Istotą procesów wzbogacania węgla jest usunięcie balastu mineralnego, jaki towarzyszy węglowi pierwiastkowemu zawartemu w urobku. Chodzi zwłaszcza o usunięcie siarki i popiołu, które to składniki stanowią główną część powstającego odpadu. Zawsze jednak w tych procesach do tworzącego się odpadu przechodzi część związków rtęci (zwłaszcza w postaci siarczków) zawartych w węglu surowym. Metody oczyszczania, polegające na fizycznej separacji substancji mineralnych, wykorzystujące różnice gęstości (separacja grawitacyjna) lub różnice właściwości powierzchniowych (flotacja) pozwalają osiągnąć skuteczność usuwania rtęci na poziomie rzędu 40% [1, 3], a nawet około 50% [4].

Źródłem strumienia OZHg, powstającym w rezultacie oczyszczania spalin ze spalania węgla, są procesy odpylania, odsiarczania i odazotowania gazów odloto-

wych. W procesach odpylania w pyłe zatrzymywany w urządzeniach odpylających gromadzą się zwłaszcza związki rtęci dwuwartościowej, ale również gazowa rtęć elementarna, adsorbująca się na cząstkach pyłu [5]. W procesach odsiarczania i odazotowania spalin rtęć gromadzi się w produktach reakcji SO_2 i NO_x z sorbentami wykorzystywanymi do oczyszczania spalin [6].

Surowy gaz ziemny, przed jego wykorzystaniem, podlega oczyszczeniu zwłaszcza z naturalnych domieszek siarkowodoru, helu, CO_2 oraz usuwa się z niego wodę. Usuwana jest także, w zależności od ilości, rtęć zawarta w surowym gazie, aby zapobiec korozji wywoływanej przez rtęć, która posiada zdolność tworzenia amalgamatów z metalowymi częściami instalacji do oczyszczania gazu oraz instalacji przesyłu gazu. W większości przypadków tworzącym się OZHg jest produkt ciekły, którego głównym składnikiem są wyższe (C_5+) węglowodory, mające często postać bardzo gęstych, prawie zestalonych, olejów [7].

W procesach rafinacji ropy naftowej rtęć, w zależności od jej zawartości w ropie surowej, gromadzi się zwłaszcza w najcięższych produktach (frakcjach) procesu rafinacji wykorzystywanych do produkcji smarów. Same smary oraz pozostałości takich smarów w zużytych urządzeniach mechanicznych stają się elementem strumienia OZHg.

We wszystkich wymienionych procesach oczyszczania paliw kopalnych i ich wykorzystania do produkcji ciepła i energii elektrycznej ilość rtęci pozostającej w odpadach zależy zwłaszcza od zawartości tego pierwiastka w przetwarzanych paliwach kopalnych. Ponieważ zawartości te są różne, zależne od miejsca wydobycia paliw, różne też są ilości rtęci w odpadach powstających podczas prowadzenia opisanych wyżej procesów.

2.2. Wydobycie i przetwórstwo rud metali

Rtęć tworzy własne pokłady rudy, ale zwykle jej związki towarzyszą rudom innych metali, zwłaszcza nieżelaznych. Ilość rtęci, jaka będzie w odpadach powstających w procesach wydobycia i przetwórstwa rud metali, zależy zwłaszcza od zawartości rtęci w tych rudach oraz od masy przerabianej i przetwarzanej rudy. Na ogólną masę tworzących się OZHg, powstającą w procesach wydobycia i przetwórstwa rud metali, składają się zwłaszcza trzy strumienie masy: (i) materiał balastowy towarzyszący wydobywanym rudom, oddzielany na etapie wzbogacania rud, (ii) materiał oddzielany w procesach hutniczych od docelowo otrzymywanego metalu oraz (iii) pyły zatrzymywane w urządzeniach odpylających podczas oczyszczania gazów odlotowych w procesach hutniczych.

Rudy metali tworzące materiał odpadowy powstający przy wydobyciu i przetwórstwie tych rud można podzielić na dwie grupy, których kryterium podziału jest ilość rtęci pozostającej w odpadach [8]:

- rudy rtęci, miedzi, cynku i ołowiu - odpady z ich przetwórstwa charakteryzują się znacznie większą zawartością rtęci niż rudy innych metali nieżelaznych, a mianowicie
- rudy złota, aluminium, srebra, niklu, kobaltu, cyny, antymonu, molibdenu i wolframu.

Z tego podziału wynika, że spośród wymienionych rud metali największy problem wynikający z nagromadzenia Hg w materiale odpadowym tworzącym się na etapie wydobycia oraz przetwórstwa dotyczy rud Hg (co zrozumiale), ale również rud Cu, Zn i Pb. W przypadku pozostałych rud metali największa ilość rtęci uwalniającej się podczas przetwórstwa emitowana jest do wód i atmosfery, czego powodem jest specyfika technologii przetwórstwa rud tych metali.

Zawartość rtęci w wydobywanych rudach rtęci waha się w zakresie od 1 do 14% [8]. W rudach metali nieżelaznych w złożach na obszarze Polski zawartości rtęci wynoszą: w rudach miedzi w zakresie od 0,02 do około 1 mg Hg/kg, zaś w rudach cynku i ołowiu od 0,001 do 0,633 mg Hg/kg [9].

Zwłaszcza wydobycie rud ubogich w pożądaną metal jest przyczyną tworzenia bardzo dużej ilości pozostałości przerobczych mogących zawierać domieszki rtęci. Przykładowo, produkcji 10 tysięcy Mg rtęci z rud wydobywanych w kopalni rtęci w Idrija (Słowenia) towarzyszyło wytworzenie około 4,2 miliona Mg OZHg [10]. Na przełomie XX i XXI wieku w Europie dużą kopalnią rtęci była kopalnia Almaden w Hiszpanii z rocznym wydobyciem wynoszącym 236 Mg. Inne kraje, które w tym okresie były producentami rtęci pierwotnej, to Rosja, Tadżykistan i Ukraina [8]. Przełom XX i XXI w. to okres zamykania kopalń rud rtęci w świecie, wynikający zwłaszcza z gwałtownie malejącego popytu na ten metal. Ocenia się, że w roku 2000 udział rtęci w masie produktu ubocznego tworzącego się przy produkcji metali nieżelaznych (innych niż rud Hg) stanowił około 30% światowych zasobów rtęci pierwotnej [11].

2.3. Przetwórstwo minerałów (innych niż rudy metali) zawierających rtęć

Ilość rtęci w odpadach tworzących się przy wydobyciu i przetwórstwie minerałów innych niż rudy metali zależy zwłaszcza od masy przetwarzanych minerałów. Gromadzenie się rtęci w odpadach może mieć miejsce w przypadku produkcji cementu i wapna. Zakresy stężeń rtęci w kamieniu wapiennym oraz innych surowcach stosowanych do produkcji cementu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia rtęci w kamieniu wapiennym oraz innych surowcach do produkcji cementu [1]

Table 1. Mercury concentration in limestone and other raw materials for cement production

Material	Zakres stężeń Hg mg/kg
kamień wapienny	0,19÷0,57
łupek	0,04÷0,350
klinkier	0,053÷0,11
gips	0,05÷0,16
cement	0,035÷0,08
piasek	ok. 0,03

Cechą charakterystyczną technologii produkcji wapna i cementu jest wysoka temperatura procesu, sprzyjająca uwalnianiu się rtęci w postaci gazowej. To jest

przyczyną, że główna uciążliwość tych procesów, z uwagi na uwalnianie się rtęci do środowiska, polega na emisji tego metalu do atmosfery, zaś mała ilość rtęci trafia do strumienia odpadów stałych powstających w tych procesach. Dlatego procesy wydobywania i przetwórstwa minerałów (innych niż rudy metali) nie są uznawane jako istotne źródło tworzenia OZHg.

2.4. Procesy przemysłowe z intencjonalnym wykorzystaniem rtęci jako niezbędnego elementu procesu technologicznego

Obecność rtęci w strumieniu odpadów tworzących się w procesach przemysłowych, w których rtęć jest koniecznym elementem danego procesu technologicznego, wiąże się z produkcją:

- chloru metodą rtęciową,
- chlorku winylu jako monomeru produkowanego polichlorku winylu,
- aldehydu octowego,
- papieru z użyciem dodatków zawierających rtęć,
- katalizatorów zawierających rtęć.

Z wymienionych procesów największe ilości rtęci jako składnika odpadów stałych powstają przy produkcji chloru metodą rtęciową. Strumieniami odpadów zanieczyszczonych rtęcią są w tym przypadku: szlamy z procesów oczyszczania ścieków, pozostałości zużytych elektrod grafitowych, osady z odstojników wody z oczyszczania hal produkcyjnych, sorbenty stałe z urządzeń do oczyszczania gazów wentylacyjnych hal elektrolizerów. Istotny problem, wynikający z obecności rtęci w materiale stałym, pojawia się również na etapie zakończenia produkcji chloru metodą rtęciową i likwidacji budynków hal elektrolizerów, ponieważ duże ilości rtęci zawarte są w konstrukcjach i fundamentach budynków hal elektrolizerów oraz w glebie przylegającej do tych budynków [2]. Oprócz tworzenia odpadów stałych, otrzymywanie chloru metodą rtęciową jest istotnym źródłem emisji rtęci do powietrza. W Polsce odpady, o których mowa, powstawały w zakładach produkcji chloru metodą rtęciową, które zlokalizowane były w Oświęcimiu, Tarnowie i Brzegu (technologia ta obecnie jest jedynie stosowana w zakładach chemicznych w Brzegu). Rtęć zawarta jest również w produktach tworzących się w tym procesie, w którym oprócz chloru otrzymuje się również wodorotlenek sodu oraz wodór.

Powodem pojawienia się rtęci w odpadach stałych tworzących się przy produkcji chlorku winylu z acetyleny jest jej obecność jako składnika katalizatora stosowanego w tym procesie. Rtęć używana jest w tym procesie w postaci chlorku rtęci. Technologia ta, m.in. z uwagi na konieczność wykorzystania rtęci, jest uważana obecnie za przestarzałą i bardzo rzadko stosowaną. W Polsce nie jest wykorzystywana już od wielu lat, niemniej pewne ilości odpadów mogą jeszcze zalegać w miejscach ich składowania. Problem ten nie jest jednak ilościowo rozpoznany.

Rtęć w postaci siarczany rtęci, jako składnik katalizatora, wykorzystywana jest też w produkcji aldehydu octowego. Metoda ta stosowana jest bardzo rzadko (w Polsce dawno zarzucona), gdyż istnieją alternatywne metody produkcji, nie wymagające użycia rtęci. Do zarzucenia stosowania tej metody w znacznym stopniu przyczyniła się tragedia w Zatoce Miamata (Japonia). Do tej zatoki usuwane

były odpady pochodzące z procesu produkcji aldehydu octowego z użyciem katalizatora rtęciowego, doprowadzając do zatrucia ryb, a następnie ludzi, w wyniku spożywania zatrutych ryb.

Katalizatory rtęciowe stosowane też są, a raczej były, w produkcji poliuretanu, azotanu winylu oraz niektórych pigmentów. Technologie te od dawna nie są już wykorzystywane, co nie oznacza, że powstałe w tym czasie odpady stałe zanieczyszczone rtęcią nie są już problemem dla jakości środowiska w miejscu zalegania tych odpadów.

Procesami generującymi OZHg może być branża celulozowo-papiernicza. Wcześniej, teraz już raczej nie, źródłem rtęci obecnej w odpadach z produkcji papieru były środki stosowane do niszczenia bakterii dodawane, aby zapobiegać pogorszeniu jakości przerabianej miazgi drzewnej. Źródłem rtęci obecnej w odpadach mogą też być pozostałości tego metalu zawarte w surowcu drzewnym (rtęć pochodzenia naturalnego) oraz rtęć zawarta w produktach chemicznych wykorzystywanych w procesie wytwarzania masy celulozowo-papierniczej. Rtęć może zwłaszcza występować w NaOH i chlorze (otrzymanych z użyciem elektrolizerów rtęciowych), czyli w komponentach przemysłowych stosowanych w dużych ilościach w procesie produkcji papieru.

Analiza procesów produkcji papieru pod kątem określenia wielkości strumienia rtęci docierającego do środowiska na obszarze USA wykazała, że ok. 35% rtęci zawartej w surowcu drzewnym oraz materiałach stosowanych w procesie produkcji emitowane jest do środowiska jako składnik odpadów stałych [12].

2.5. Produkcja i użytkowanie wyrobów zawierających rtęć

Produkty zawierające rtęć muszą być traktowane jako potencjalne źródło rtęci w odpadach stałych. Pogląd na skalę możliwego ładunku rtęci, jaki może być zawarty w zużytych wyrobach zawierających rtęć, daje informacja o zapotrzebowaniu rtęci do produkcji różnych wyrobów. W tabeli 2 zestawiono dane o zużyciu rtęci, jako składnika różnych wyrobów, w podziale na 3 obszary geograficzne [13]. Brak jest dotychczas tego rodzaju rozpoznania dotyczącego zużycia rtęci w Polsce.

Tabela 2. Zużycie (Mg) rtęci w produkcji wybranych materiałów i urządzeń w 2000 roku [13]

Table 2. Mercury consumption in some materials and equipments (year 2000)

Proces/produkt	Świat (ogółem)	Kraje UE-15	USA
Produkcja baterii	1081	15	16
Materiały dentystyczne	272	70	44
Aparatura kontrolno-pomiarowa	166	26	35
Urządzenia oświetleniowe	91	21	17
Wyłączniki i przełączniki elektryczne	154	25	50
Inne produkty	175	50	50
Razem	1939	207	212

Z danych w tabeli 2 wynika, że w ujęciu ogólnoswiatowym największe zapotrzebowanie na rtęć w 2000 r. (dla tego właśnie roku wykonano najbardziej dotychczas szczegółową analizę światowej struktury zużycia rtęci) wynikało ze zużycia rtęci potrzebnej do produkcji baterii. Uwzględniając wszystkie rodzaje działalności wymagające stosowania rtęci, w 2000 roku do produkcji baterii wykorzystano 31% światowego zużycia rtęci. Z danych w tabeli 2 wynika, że spora ilość Hg wykorzystywana jest w usługach dentystycznych.

Wiele rodzajów baterii zawiera rtęć. Przepisy dotyczące ograniczenia lub eliminacji rtęci w produkcji baterii spowodowały, że w ostatnich latach wyraźnie obniżyło się zapotrzebowanie rtęci do ich produkcji. Tym tendencjom sprzyjają też nałożone w wielu krajach restrykcje ograniczające handel tego rodzaju produktami. Pomimo ograniczeń w handlu wyrobami zawierającymi rtęć, w pierwszych latach obecnego wieku roczny strumień rtęci zawartej w bateriach importowanych przez kraje UE był rzędu 37 Mg. Szacuje się, że z tej masy rtęci zawartej w samych tylko bateriach na terenie krajów UE pozostawało w użyciu około 15 Mg rtęci, zaś reszta była reeksportowana poza obszar krajów Unii [13, 14].

Rtęć jest również obecna w aparaturze kontrolno-pomiarowej, np. w takich urządzeniach, jak: termometry, barometry i zawory ciśnieniowe oraz aparaty do pomiaru ciśnienia krwi i manometry [14]. Światowe zużycie rtęci w tych urządzeniach jest duże, bo na początku naszego wieku wynosiło aż 21% ogólnego zużycia tego metalu. Zawartość rtęci w pojedynczym egzemplarzu omawianych urządzeń wynosi: w termometrze od 1 do kilkuset gramów, w przeciętnym aparacie do pomiaru ciśnienia krwi około 70 g, w barometrze i manometrze od 70 do 140 g, w zaworach ciśnieniowych od 100 do 600 g.

Ilość rtęci w pojedynczym urządzeniu świetlnym jest rzędu kilkunastu lub kilkudziesięciu miligramów. Postęp techniki umożliwił znaczną redukcję zawartości rtęci w urządzeniach świetlnych. Zawartość rtęci w starych lampach, których w użyciu niestety stale jeszcze jest bardzo dużo, wynosi: lampy „neonowe” stosowane w ulicznych urządzeniach świetlnych - od 500 do 2500 mg Hg/lampę, lampy UV stosowane do naświetlań np. w gabinetach kosmetycznych - od 15 do 40 mg Hg/lampę, lampy oświetleniowe o dużym natężeniu światła (do stosowania poza pomieszczeniem zamkniętym) - od 20 do 70 mg Hg/lampę, tzw. lampy sodowe - od 9 do 20 mg Hg/lampę [14]. Lampy jarzeniowe to stale jeszcze używane urządzenia świetlne zawierające rtęć. Są bardziej energooszczędne od oświetlenia tradycyjnego, ale posiadają jednak poważną wadę, gdyż w momencie wycofania z użycia zawarta w nich rtęć stwarza poważny problem dla środowiska. Z analizy możliwych technologii produkcji lamp jarzeniowych wynika, że technicznie jest możliwa produkcja lamp o zawartości rtęci nieprzekraczającej 4 mg Hg/lampę. Taka właśnie ilość rtęci w pojedynczej lampie powinna cechować tzw. najlepszą dostępną technologię (BAT) produkcji lamp jarzeniowych.

Pomimo silnej kampanii przeciwko stosowaniu rtęci w wyłącznikach i przekaźnikach elektrycznych trudno jest ten metal zastąpić, ponieważ w normalnej temperaturze rtęć występuje w fazie ciekłej. Tę właściwość rtęci wykorzystuje się w różnego rodzaju czujnikach, w których zmiana poziomu położenia rurki

szklanej wypełnionej rtęcią umożliwia zamykanie/otwieranie obwodu elektrycznego. Tego rodzaju wyłączniki stosowane są np. w pompach cieczy współdziałających z czujnikami pomiaru poziomu cieczy. Zawartość rtęci w pojedynczym czujniku wynosi od 7 do 14 mg Hg. Zawartość rtęci w innych tego rodzaju urządzeniach wynosi (mg Hg/urządzenie): w termostatach - 3 do 6, w urządzeniach ABS w samochodach - około 3 [14].

Odrębną, od wcześniej wymienionych, grupę produktów zawierających rtęć stanowią różnego rodzaju środki ochrony roślin, farby, środki impregnacyjne, leki, kosmetyki i katalizatory w przemyśle chemicznym. Wśród nich, z punktu widzenia możliwości tworzenia OZHg, znaczenie mają zwłaszcza farby z dodatkiem biocydów oraz kosmetyki. W mydłach zawartość jodku rtęci może dochodzić nawet do 3% masy mydła. W kremach dodatek mieszanin związków rtęci i amoniaku spełnia rolę składnika kosmetyku rozjaśniającego skórę [8].

Na składowiska odpadów trafia wiele zużytych materiałów zawierających rtęć. Są nimi zwłaszcza: opakowania po farbach, papier, rtęciówki, lampy sodowe, lampy neonowe, amalgamat rtęciowy, zużyte baterie, urządzenia pomiarowe typu termometry i przekazy rtęciowe. Rtęć jest też w pozostałościach z produkcji przemysłowej różnych branż, na przykład zużyte katalizatory zawierające rtęć, wycofane z użytku elektrolizery rtęciowe do produkcji chloru i inne.

Ilości rtęci w zużytych materiałach użytkowych mogą być bardzo różne, co ma wpływ na ładunek rtęci w strumieniu gromadzonych odpadów. Istnieją szacunki wielkości strumienia rtęci zawartej w zużytych produktach. Ilość tego metalu w strumieniu odpadów powstałych z produktów zużytych w krajach UE w 2005 r. oceniana jest na [15] (Mg): baterie - 40; materiały dentystyczne - 72; sprzęt pomiarowo-kontrolny - 42; urządzenia oświetleniowe - 46; urządzenia elektryczne i elektroniczne - 42; ogółem daje to ilość 242 Mg rtęci.

2.6. Spalanie odpadów

Spalanie odpadów, jako proces wysokotemperaturowy, jest źródłem emisji rtęci przede wszystkim do atmosfery. Nieduża tylko część rtęci zawartej w odpadach przetwarzanych termicznie staje się składnikiem pozostałości stałych, tworzących się w tym procesie.

W rezultacie prowadzenia procesu termicznego przetwarzania odpadów w spalarniach rtęć gromadzi się w:

- pozostałościach powstałych w procesach oczyszczania gazów odlotowych z procesu spalania odpadów, tj. w pyłach zatrzymanych w urządzeniach odpylających, zużytych absorbentach z procesów odsiarczania, adsorbentach stosowanych do usuwania zanieczyszczeń gazowych,
- żużlu powstałym w wyniku niekompletnego spalania odpadów, pozostającym w komorze spalania.

OZHg powstają zwłaszcza w wyniku spalania odpadów niebezpiecznych, w tym przede wszystkim odpadów medycznych oraz osadów ściekowych. Sumaryczny wskaźnik ilości rtęci zawartej w odpadach stałych tworzących się w spalarniach w procesach oczyszczania gazów odlotowych oraz w żużlu tworzącym się

w wyniku niekompletnego spalania odpadów zależny jest od sposobu prowadzenia procesu spalania i od zastosowanych technologii oczyszczania gazów odlotowych. Zwiększaniu się ilości rtęci w pozostałościach z oczyszczania gazów odlotowych sprzyja zwłaszcza stosowanie metod adsorpcyjnych usuwania rtęci z gazów odlotowych [6]. Metody te szczególnie nadają się do oczyszczania gazów w spalarniach odpadów, gdyż stosowane temperatury spalania oraz znaczne zawartości chlorków w odpadach powodują, że w gazach odlotowych rtęć występuje na I i II stopniu utlenienia, co sprzyja jej sorpcji na adsorbentach stosowanych do oczyszczania spalin [16].

Przegląd dostępnych danych dotyczących wskaźników nagromadzenia rtęci w odpadach komunalnych trafiających do spalarni wskazuje, że zawartości te zmieniają się od 1 do 10 g Hg/Mg odpadu [17]. W przypadku odpadów medycznych wartość tego wskaźnika może być wielokrotnie wyższa, bo zmienia się od 8 do 40 g Hg/Mg odpadu. Według danych EPA [18], pochodzących z pomiarów przeprowadzonych w drugiej połowie lat 90. w USA, wartości sumarycznej zawartości rtęci w pozostałościach powstałych w procesach oczyszczania gazów odlotowych ze spalarni oraz w żużlu zmieniały się od 0,077 do 2,6 g Hg/Mg pozostałości stałej. Można przyjąć, że obecnie wartości wskaźników emisji rtęci są niższe, rzędu 0,1 g Hg/Mg pozostałości stałej. Powodem obniżenia wartości wskaźnika, o którym mowa, jest zauważalne zmniejszenie się zawartości rtęci w spalanych odpadach. Z drugiej jednak strony, coraz szersze stosowanie adsorpcyjnych metod usuwania rtęci z gazów odlotowych zwiększać będzie zawartość Hg w odpadach stałych wytwarzanych w spalarniach odpadów.

2.7. Oczyszczanie ścieków

W procesach oczyszczania ścieków rtęć gromadzi się głównie w osadach ściekowych. Jej zawartości w tym materiale zmieniają się w znacznym zakresie, co wynika zwłaszcza z ilości rtęci zawartej w oczyszczanych ściekach. Dane literaturowe wskazują, że zakres wartości wskaźników nagromadzenia rtęci w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczania ścieków komunalnych może zmieniać się nawet o 3 rzędy wielkości i wynosi od 0,1 do 89 g Hg/Mg suchego osadu [18].

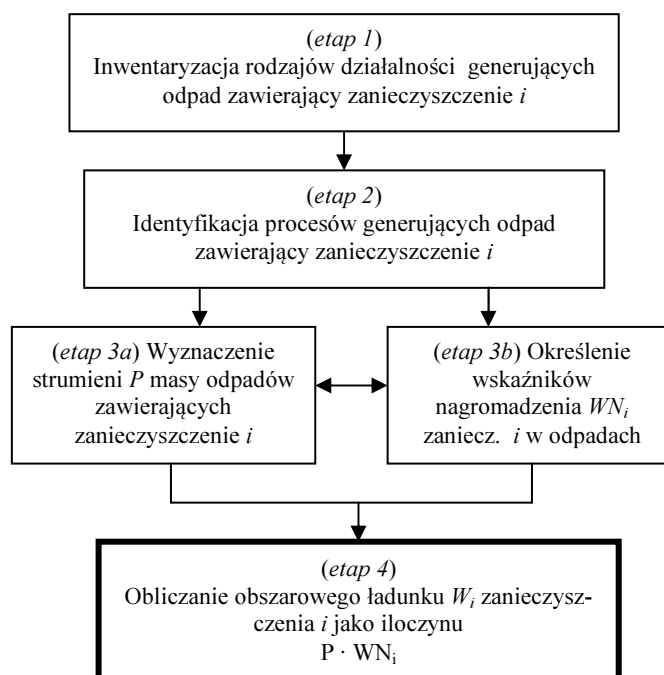
3. Metoda wyznaczania obszarowego ładunku rtęci zawartej w odpadach stałych

Szacowanie wielkości ładunku określonych zanieczyszczeń wprowadzanych do poszczególnych komponentów środowiska jest ważnym elementem działań w ramach procedur zarządzania jakością środowiska. Dotyczy to również gospodarki odpadami, zwłaszcza w sytuacji, kiedy tworzone są lokalne programy ograniczenia lub wyeliminowania zanieczyszczeń deponowanych w obrębie danej jednostki administracyjnej. Konieczne jest wtedy uwzględnienie wszystkich źródeł generujących strumienie odpadów zawierających rozpatrywane zanieczyszczenie. Ładunek W_i zanieczyszczenia i zawartego w strumieniu odpadów P tworzących się w obrębie danej jednostki administracyjnej wyznacza się jako iloczyn

$$W_i = P \cdot WN_i$$

gdzie WN_i jest wskaźnikiem nagromadzenia zanieczyszczenia i w obszarowym strumieniu odpadów P . Wskaźnik WN_i jest masą zanieczyszczenia i zawartego w jednostce masy odpadu.

Etapy prowadzące do wyznaczenia sumarycznego obszarowego ładunku W_i zanieczyszczenia i zawartego w strumieniach P odpadów generowanych w obrębie rozpatrywanego obszaru przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat wyznaczenia obszarowego ładunku W_i zanieczyszczenia i zawartego w strumieniach P odpadów generowanych na danym obszarze

Fig. 1. Schematic diagram how to estimate the load W_i of pollutant i contained in stream P of waste generated in an area

Zaadaptowanie procedury przedstawionej na rysunku 1 do wyznaczenia obszarowego ładunku rtęci zawartej w strumieniach odpadów stałych wymaga uszczegółowienia omówionych powyżej kategorii działalności generujących OZHg o procesy generujące taki odpad. Zestaw takich procesów przedstawiono w tabeli 3. Oddzielnie wyróżniono te procesy, które w Polsce mają znaczenie w tworzeniu strumieni odpadów zawierających rtęć.

W warunkach Polski problem zawartości rtęci w odpadach różnego pochodzenia nie jest praktycznie rozpoznany. To jest powodem, że informacja przedstawiona w drugiej kolumnie tabeli 3 powinna zostać szczegółowo zweryfikowana. Autorem nie są znane żadne dane charakteryzujące wielkość rocznego strumienia rtęci zawartej w odpadach tworzących się w jakimkolwiek z procesów ujętych w tabeli

3. Przykład przeprowadzenia takiej ilościowej oceny dla jednego z procesów przedstawiono w następnym punkcie.

Tabela 3. **Kategorie i procesy antropogenne odpowiedzialne za tworzenie odpadów zawierających rtęć (0/+ - nie ma/ma znaczenie w warunkach Polski)**

Table 3. **Anthropogenic processes accompanied by generation of mercury containing waste (0/+ - not important/important in Polish conditions)**

Kategoria/proces	Znaczenie w warunkach Polski
1	2
OCZYSZCZANIE I WYKORZYSTANIE PALIW KOPALNYCH	
- wzbogacanie węgla	+
- spalanie węgla	+ W odpadach/produktach powstających w procesach oczyszczania spalin
- oczyszczanie gazu ziemnego	+
- rafinacja ropy naftowej	+
WYDOBYCIE I PRZETWÓRSTWO RUD METALI	
- rtęci	0
- złota i srebra	0
- cynku	+
- miedzi	+
- ołowiu	+
- aluminium	0
- inne metale nieżelazne	0
PRZETWÓRSTWO MINERAŁÓW (innych niż rudy metali) ZAWIERAJĄCYCH RTĘĆ	
- produkcja cementu	0
- produkcja wapna	0
PROCESY PRZEMYSŁOWE Z INTENCJONALNYM WYKORZYSTANIEM RTĘCI JAKO ELEMENTU TECHNOLOGII	
- produkcja chloru metodą rtęciową	+ technologia wycofana; dotyczy odpadów z lat ubiegłych
- produkcja chlorku winylu z katalizatorem rtęciowym	+ technologia wycofana; dotyczy odpadów z lat ubiegłych
- produkcja aldehydu octowego z katalizatorem rtęciowym	+ technologia wycofana; dotyczy odpadów z lat ubiegłych
- produkcja papieru z użyciem dodatków zawierających rtęć	0
- produkcja katalizatorów zawierających rtęć	0

1	2
PRODUKCJA I UŻYTKOWANIE WYROBÓW ZAWIERAJĄCYCH RTEĆ	
- produkcja termometrów	+ technologia wycofana; dotyczy odpadów z lat ubiegłych
- produkcja baterii	0
- produkcja materiałów dentystycznych	0
- produkcja aparatury kontrolno-pomiarowej	0
- produkcja urządzeń świetlnych	0
- produkcja wyłączników i przekaźników elektrycznych	0
- produkcja środków ochrony roślin	0
- produkcja farb i lakierów	0
- produkcja środków medycznych	0
- produkcja kosmetyków	0
SPALANIE ODPADÓW	+
OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW	+

4. Wielkość rocznego krajowego strumienia rtęci w odpadach powstających w wyniku energetycznego spalania węgla

W procesie spalania węgla rtęć zawarta w paliwie trafia zwłaszcza do atmosfery. W odpadach stałych powstających w tym procesie rtęć obecna jest w pyłach zatrzymywanych w urządzeniach odpylających, w produktach odsiarczania spalin oraz w żużlu. Ilości odpadów zawierających rtęć, jak również zawartość rtęci w tych odpadach zależą od stosowanej technologii spalania oraz od typu i skuteczności zastosowanych urządzeń ochrony atmosfery. Dane o ilości wytwarzanych w Polsce odpadów z energetycznego spalania paliw publikuje GUS [19] - zestawienie odpowiednich danych w tym zakresie przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Ilości odpadów wytwarzanych w Polsce (w 2008 r.) przez sektor energetyczny [19]

Table 4. Amount of waste generated in Poland (year 2008) by heat and power production sector

Rodzaj odpadu	Ilość wytworzonych odpadów tys. Mg/rok
Żużle z mokrego odżużlania	7400
Popioły lotne	4200
Popioły z procesów odsiarczania	4000
Żużle i popioły z kotłów	2100
Razem żużle i popioły	17 700

Do oszacowania rocznego strumienia masowego rtęci deponowanej w Polsce, jako składnik odpadów wytwarzanych w procesach produkcji energii elektrycznej i ciepła, przyjęto poniżej zestawione dane ilościowe.

Z badań przeprowadzonych przez Energopomiar [20], obejmujących 11 instalacji energetycznych w Polsce, stosujących jako paliwo węgiel kamienny (9 obiektów) i węgiel brunatny (2 obiekty) wynika, że średnia zawartość Hg w popiołach zatrzymanych w urządzeniach odpylających wynosi około 450 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a w żużlach około 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Z tych danych wynika, że zdecydowana większość rtęci, która nie jest emitowana do powietrza, zostaje związana z pyłami zatrzymanymi w urządzeniach odpylających, a tylko niewielka część pozostaje w żużlu. Brak jest danych o zawartości rtęci w materiale określanym w statystyce GUS (tab. 4) jako popioły z procesów odsiarczania. Chodzi o ten rodzaj odpadu, który tworzy się zwłaszcza w metodach odsiarczania spalin i jest pozostałością, której ze względu na brak stabilności chemicznej nie wykorzystuje się w produkcji materiałów budowlanych. Na ogólną masę odpadowych produktów odsiarczania składają się popioły lotne z procesu spalania węgla, produkty reakcji SO_2 z sorbentem oraz nadmiarowy sorbent wapniowy wykorzystywany w procesie odsiarczania [21]. Duże rozcieńczenie popiołów lotnych będących składnikiem fazy stałej tworzącej się w procesach odsiarczania ma miejsce zwłaszcza w przypadku stosowania suchych i półsuchych metod odsiarczania [22]. Można z dużym przybliżeniem założyć, że zawartość rtęci w popiołach z odsiarczania spalin (tab. 4) stanowi około 50% zawartości rtęci w popiołach lotnych zatrzymanych w urządzeniach odpylających. Do obliczeń rocznego krajowego strumienia rtęci w materiale odpadowym z procesów odsiarczania przyjęto, że zawartość rtęci w tym rodzaju odpadów wynosi 225 g/tys. Mg. Uwzględniając ilość powstających rocznie odpadów energetycznych w Polsce (tab. 4) i przyjmując wyżej przedstawione wartości średniej zawartości Hg w poszczególnych rodzajach odpadów zestawionych w tej tabeli, można oszacować, jaka masa rtęci jest deponowana w Polsce jako składnik odpadów wytwarzanych rocznie w procesach produkcji energii elektrycznej i ciepła. W 2009 roku była to ilość około 2,9 Mg rtęci.

Należy zaznaczyć, że dane GUS przedstawione w tabeli 4 obejmują tylko obiekty objęte sprawozdawczością statystyczną. Dane te nie uwzględniają małych źródeł ciepła w mieszkalnictwie, usługach i rolnictwie. W przypadku małych źródeł, ze względu na brak urządzeń odpylających, pyły w całości są emitowane do powietrza, osiadając na powierzchni terenu, często w dużej odległości od punktu emisji [23]. Tego rodzaju zdeponowany odpad może podlegać reemisji i wpływać na wzrost zanieczyszczenia powietrza tą toksyczną substancją.

Podsumowanie i wnioski

Z przeprowadzonej analizy wynika, że procesy antropogenne generujące odpady stałe zawierające rtęć podzielić można na 7 głównych kategorii działalności. Kategoriami tymi są: a) oczyszczanie paliw kopalnych i ich wykorzystanie do produkcji ciepła i energii elektrycznej, b) wydobywanie i przetwórstwo rud metali, c) przetwórstwo minerałów (innych niż rudy metali) zawierających rtęć, d) procesy przemysłowe z intencjonalnym wykorzystaniem rtęci jako elementu technologii,

e) produkcja i użytkowanie wyrobów zawierających rtęć, f) spalanie odpadów i g) oczyszczanie ścieków.

W obrębie wymienionych kategorii działalności jest 28 procesów prowadzących do powstania odpadów zawierających rtęć. Wśród nich znaczenie w warunkach Polski ma 13 kategorii i procesów, których stosowanie powoduje tworzenie krajowego strumienia rtęci obecnej w odpadach stałych. Są to procesy w obrębie następujących kategorii działalności: oczyszczanie paliw kopalnych i ich wykorzystanie do produkcji ciepła i energii elektrycznej, wydobywanie i przetwórstwo rud metali, procesy przemysłowe z intencjonalnym wykorzystaniem rtęci jako elementu technologii, produkcja i użytkowanie wyrobów zawierających rtęć (tu problemem może być rtęć z termometrów rtęciowych, których produkcja w Polsce została zatrzymana), spalanie odpadów i oczyszczanie ścieków.

Brak jest dotychczas danych charakteryzujących wielkość krajowego ładunku rtęci obecnej w odpadach stałych. Przeprowadzenie takiej inwentaryzacji dałoby wyobrażenie o wielkości potencjalnego zagrożenia jakości powietrza, gleb i wód w Polsce, jakie może stwarzać rtęć obecna w aktualnie wytwarzanych odpadach oraz odpadach zalegających już na składowiskach.

Przeprowadzone w pracy obliczenia wskazują, że wielkość rocznego (rok 2009) krajowego strumienia rtęci w odpadach powstających w wyniku energetycznego spalania węgla wynosi ok. 2,9 Mg. Wartość ta nie obejmuje rtęci zawartej w odpadach z procesów spalania prowadzonych w małych źródłach ciepła w mieszkalnictwie, usługach i rolnictwie.

Literatura

- [1] Hławiczka S., Rtgęć w środowisku atmosferycznym, Works & Studies - Prace i Studia nr 73, IPIŚ PAN, Zabrze 2008.
- [2] Zielonka U., Kalisz M., Zawartość rtęci w elementach budowlanych hal elektrolizy rtęciowej, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 2008, 3, 77-85.
- [3] Brown T., Critical review: Mercury measurements and its control - what we know, have learned and need to further investigate, J. Air & Waste Management Ass. 1999, 6, 1-97.
- [4] Szulik W., Wzbogacanie węgla kamiennego w polskich zakładach przerobczych, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 2007, 6, 176-181.
- [5] Pavlish J.H., Sondreal E.A., Mann M.D., Olson E.S., Galbreath K.C., Laudal D.L., Benson S.A., Status review of mercury option for coal-fired power plants, Fuel Processing Technol. 2003, 82, 89-165.
- [6] Hławiczka S., Metody adsorpcyjne i sorbenty stałe do usuwania rtęci z gazów odlotowych ze spalania węgla, [w:] Sorbenty z popiołu dla energetyki, red. W. Nowak, J. Pacyna, I. Majchrzak-Kucęba, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010.
- [7] Wilhelm S.M., Bigham G.N., Concentration of mercury in crude oil refined in the US, 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan, 2002.
- [8] UNEP, Global Mercury Assessment, UNEP Chemicals, Geneva 2002.
- [9] Bojakowska I., Sokołowska G., Rtgęć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska, Biul. Państ. Inst. Geol. 2001, 394, 5-53.
- [10] Hylander L.D., Meili M., 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions, Sci. Total Environ. 2003, 304, 13-27.

- [11] Roskill Metals Databook, Roskill Information Service Ltd., London 2000.
- [12] US EPA, Toxic release inventory (TRI) programme, Research Triangle Park, 2004.
- [13] COWI A/S, Heavy metals in waste, Report for European Commission DG Environment, project ENV.E.3/ETU/2000/0058, Denmark 2002.
- [14] Mercury flows in Europe and in the world: the impact of decommissioned chlor-alkali plants, European Commission, Brussels 2004.
- [15] Maxson P., Mercury flows and safe storage of surplus mercury, Concorde East/West Ent., raport for DG Environment of the European Commission, August 2006.
- [16] Velzen D., Langenkamp H., Herb G., Review: Mercury in waste incineration, Waste Management and Research 2002, 20, 556-568.
- [17] EPA's roadmap for mercury, US EPA, Research Triangle Park, 2006.
- [18] Locating and estimating mercury emissions from sources of mercury and mercury compounds, US EPA, Research Triangle Park, 1997.
- [19] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona Środowiska w 2008 r., GUS, Warszawa 2009
- [20] Wojnar K., Wisz J., Rtęć w polskiej energetyce, Energetyka 2006, 4, 280-283.
- [21] ENERGOPOMIAR, Sprawozdania z pomiarów gwarancyjnych instalacji odsiarczania spalin i kotłów fluidalnych wykonanych przez ZPBE ENERGOPOMIAR w latach 1995-2003, Gliwice 2004.
- [22] Hławiczka S., Jarema-Suchorowska S., Głowacki E., Ocena wpływu stosowanych w Polsce technologii odsiarczania spalin oraz spalania w kotłach fluidalnych na krajową emisję metali ciężkich do atmosfery, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 2004, 4, 121-128.
- [23] Hławiczka S., Kubica K., Zielonka U., Wilkosz K., Właściwości emisji pyłu i metali ciężkich w procesie spalania węgla w paleniskach domowych, Archiwum Ochrony Środowiska 2001, 2, 29-45.

Systematics of Anthropogenic Processes Generating Solid Wastes Containing Mercury

The paper deals with selection of anthropogenic processes that generate solid wastes containing mercury (OZHg). They were divided into the following 7 categories: cleaning and use of fossil fuels, mining and processing of metal ores, processing of minerals containing mercury (other minerals than non-ferrous metal ores), industrial processes in which Hg is intentionally applied as an element of technology, production and use of products containing mercury, waste incineration and wastewater treatment. Within these categories 28 processes leading to the formation of OZHg were identified. Analysis of these processes revealed that 13 categories and processes in Polish conditions are or were (before the production technology was changed) responsible for creating a national stream of OZHg. The amount of mercury in the annual waste stream in Poland resulting from coal combustion processes was also quantitatively assessed, amounting in 2009 about 2.9 Mg of mercury. This value does not include mercury contained in wastes from combustion processes carried out in small heat production sources in housing, services and agriculture.

Keywords: mercury, wastes, inventory, coal combustion