

Tadeusz DZIOK*, Andrzej STRUGAŁA**, Andrzej ROZWADOWSKI***

Badania zawartości rtęci w węglu – uwagi dotyczące sposobu prezentacji wyników

STRESZCZENIE. W krajowej i zagranicznej literaturze naukowej obserwuje się bardzo duże zróżnicowanie wyników badań dotyczących zawartości rtęci w polskich węglach kamiennych: od 85 do 350 ppb. Na różnice w otrzymywanych wynikach na pewno ma wpływ natura samego węgla, metodyka przygotowania próbki jak i samej analizy. Przyczyną może jednak być też sposób prezentowania wyników badań, co zostało wykazane w artykule. Rozbieżność wyników może być spowodowana brakiem informacji odnośnie stanu przeliczeniowego badanej próbki. Błąd z tytułu zróżnicowanej zawartości wilgoci dla prezentowanego wyniku może wynosić kilkanaście procent w przypadku węgla kamiennych, a nawet do kilkudziesięciu w przypadku węgla brunatnych. Duże różnice mogą się pojawiać jeśli wyniki dotyczą różnego rodzaju próbek, tj. węgla surowego, wzbogaconego (koncentratu), półproduktu, czy też odpadu, przy czym różnice te mogą być dość znaczne. Autorzy zalecają też odnośnienie wyniku badania zawartości rtęci w węglu do jego potencjału energetycznego, a konkretnie do jego wartości opałowej. Alternatywnym sposobem może być przeliczenie zawartości rtęci na stan suchy i bezpopiołowy. Końcowy wynik należy także uzupełnić o formy badanej w węglu rtęci. Rzetelnie prezentowanie wyników badań zawartości rtęci ułatwi określenie wiarygodnych benchmarków dla polskich węgla, na podstawie których będą formułowane odpowiednie regulacje prawne.

SŁOWA KLUCZOWE: węgiel, rtęć, wyniki badań

* Mgr inż., ** Dr hab. inż., prof. AGH, *** Dr inż. – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Kraków, e-mail: tadeusz.dziok@agh.edu.pl

Wprowadzenie

Emisja rtęci do środowiska następuje zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych, spowodowanych działalnością człowieka. Całkowita roczna emisja rtęci w roku 2008 oszacowana została na poziomie 7527 Mg. Roczna emisja ze źródeł naturalnych wyniosła 5207 Mg, co stanowiło około 69% całkowitej emisji, podczas gdy emisja antropogeniczna wyniosła 2320 Mg – 31% (Pirrone i in. 2010). Według (Pacyna i in. 2006) procesy spalania węgla stanowią 65% antropogenicznej emisji rtęci, co sprawia, że sektor wytwarzania energii elektrycznej uważany jest za jej głównego emitenta. Z tego powodu rozwijane są różne metody ograniczenia emisji rtęci z elektrowni węglowych, które można podzielić na metody pierwotne i wtórne oraz pasywne i aktywne. Metody pierwotne polegają na obniżeniu zawartości rtęci w węglu przed jego spalaniem, a metody wtórne na usunięciu rtęci ze spalin (Wichliński i in. 2012). Metody pasywne polegają na usuwaniu rtęci w tradycyjnych układach oczyszczania spalin, takich jak: odpylanie, odsiarczanie czy katalityczna redukcja tlenków azotu. Metody aktywne wymagają stosowania dodatkowych układów umożliwiających np. odpowiednie komponowanie mieszanek węglowych, dodatek halogenków bądź iniekcję sorbentów w strugę spalin (Bujny i in. 2012).

Pomimo globalnego zainteresowania problematyką występowania rtęci w węglu, jakie obserwuje się w ostatnich dwudziestu latach, wciąż wiele kwestii budzi wątpliwości. Do takich zaliczyć należy z pewnością bardzo duże zróżnicowanie wyników badań zawartości rtęci w polskich węglach jakie można zauważyć w literaturze krajowej i zagranicznej. Według (Meij i in. 2002) polskie węgle energetyczne charakteryzują się dwukrotnie wyższą zawartością rtęci niż węgle z innych rejonów świata; średnia zawartość rtęci dla polskich węgla wyniosła 350 ppb, a np. dla węgla z USA tylko 140 ppb (Meij i in. 2002). Natomiast według (Olkuski 2007) zawartość rtęci w polskich i amerykańskich węglach kształtuje się na bardzo zbliżonym poziomie. Także w innych pracach średnia zawartość rtęci dla polskich węgla kamiennych jest zróżnicowana i wynosi:

- ✧ według (Bojakowska, Sokołowska 2001): 85 ppb dla węgla kamiennych ogółem,
- ✧ według (Smoliński 2007): 141 ppb dla węgla kamiennych ogółem,
- ✧ według (Wichliński 2010): 80 ppb dla węgla kamiennych energetycznych,
- ✧ według (Okońska i in. 2012): 138 ppb dla węgla kamiennych energetycznych,
- ✧ według (Bukowski, Burczyk 2008): 84 ppb dla węgla koksowych.

Duże zróżnicowanie dotyczy także wyników prezentowanych dla tych samych kopalń, np. według (Bojakowska, Sokołowska 2001) średnia zawartość rtęci dla węgla Krupiński wynosi 13 ppb, a według (Bukowski, Burczyk 2008) – 97 ppb.

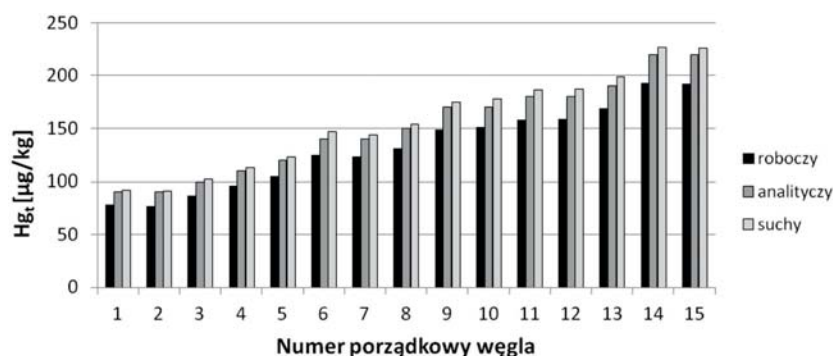
Tak duża rozbieżność w prezentowanych wynikach badań zawartości rtęci w polskich węglach kamiennych (85–350 ppb) może mieć poważne konsekwencje. Przykładowo, emisja rtęci z elektrowni węglowych nie jest mierzona, a jedynie szacowana na podstawie tzw. czynników emisyjnych. Czynniki te oparte są na zawartości rtęci w węglu, a ich aktualnie obowiązująca wartość z pewnością winna być zweryfikowana (Burmistrz, Kogut 2013). Wspomniane wcześniej bardzo duże zróżnicowanie prezentowanych w literaturze wyników zawartości rtęci w polskich węglach może stanowić istotne utrudnienie przy ustalaniu

nowych wartości tych czynników. Jest to bardzo istotny dla naszego kraju problem, ponieważ Polska z roczną emisją rtęci na poziomie 15 Mg (2010 rok) postrzegana jest jako największy emitent rtęci w Unii Europejskiej (EEA 2012).

Mając na uwadze powyższe fakty autorzy podjęli próbę wyjaśnienia przyczyn tak dużych rozbieżności wyników badań zawartości rtęci w polskich węglach. Z pewnością do takich zaliczyć należy naturę samego węgla: różnice wynikające z genezy rtęci w węglu i warunków formowania się złoża. Powszechnie wyróżnia się trzy źródła pochodzenia rtęci w węglu: biologiczne, wulkaniczne oraz procesy syngenetycznego i epigenetycznego przenikania minerałów (Hower i in. 2005; Yudovich, Ketris 2005). Rtęć ma tendencję do bioakumulowania się w organizmach żywych i dlatego przypuszcza się, że rośliny, z których powstał węgiel pochłaniały ją. Przypuszcza się również, że rtęć emitowana do atmosfery w wyniku działalności wulkanicznej mogła być sorbowana przez substancje humusowe zawarte w torfie w początkowym stadium tworzenia się węgla. Rtęć mogła również zostać wprowadzona do torfowego bagna razem z popiołem wulkanicznym lub przeniknąć do substancji węglowej z kontaktujących się ze złożem wysoko zmineralizowanych wód hydrotermalnych (Yudovich, Ketris 2005). Na zawartość rtęci i formę jej występowania wpływ miały również wtarcenia magmy (Zheng i in. 2008b). Wspomniane zjawiska mogą być przyczyną zróżnicowania zawartości rtęci nie tylko w węglach z różnych złóż, ale także zróżnicowania jej zawartości w obrębie pokładu węglowego (Hower i in. 2005). Wspomniane różnice w zawartości rtęci w węglu mogą też wynikać ze stosowania różnej metodyki przygotowania próbki jak i samej analizy. Jeszcze inną przyczyną może być sposób prezentowania wyników badań. Na tym ostatnim aspekcie autorzy skoncentrują się w dalszej części artykułu, prezentując wybrane przykłady literaturowe oraz analizując skutki różnego sposobu przedstawiania wyników badań zawartości rtęci w węglach.

1. Uwagi dotyczące sposobu przedstawiania zawartości rtęci w węglach

Najczęściej w literaturze zawartość rtęci w węglach przedstawiana jest w następujący sposób: $Hg = 0,4 \text{ ppm}$ (Hu i in. 2006), $Hg = 13 \text{ ppb}$ (Bojakowska, Sokołowska 2001) lub $Hg = 0,084 \text{ } \mu\text{g/g}$ (Iwashita i in. 2004). Taki sposób przedstawienia wyników badań jest niepełny i może prowadzić do błędnych wniosków o istotnych konsekwencjach praktycznych. Nie podaje on bowiem informacji, jakiego stanu przeliczeniowego paliwa on dotyczy – czy wynik dotyczy węgla w stanie roboczym, analitycznym, czy też zawartość rtęci została przeliczona na stan suchy. Dla zobrazowania konsekwencji błędnej interpretacji tak wyrażonego wyniku na rysunku 1 porównano zawartości rtęci przeliczone na stan analityczny, roboczy oraz suchy dla piętnastu amerykańskich węgli kamiennych badanych przez (Hower i in. 2005). Autorzy tej pracy nie podali zawartości wilgoci roboczej badanych węgli. Przy przeliczeniu wyników dla wszystkich węgli przyjęto zawartość wilgoci w stanie roboczym



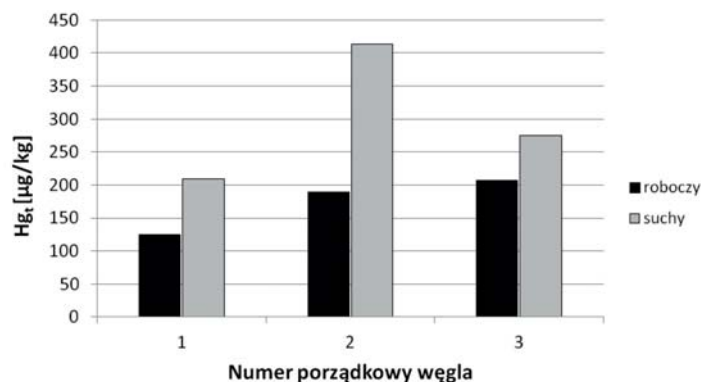
Rys. 1. Zawartość rtęci w kamiennych węglach energetycznych w przeliczeniu na stan roboczy, analityczny i suchy dla przyjętej zawartości wilgoci całkowitej = 15% (na podstawie danych z Hower i in. 2005)

Fig. 1. Comparison of mercury content in the bituminous steam coals presented on dry, air-dry and as-received basis; as-received moisture was assumed as 20% (based on Hower et al. 2005)

wynoszącą 15%. Wartość ta została przyjęta na podstawie wyników badań uzyskanych przez autorów dla polskich węgla kamiennych. Z porównania tego wynika, że błędy będące efektem niewłaściwie przyjętego stanu przeliczeniowego mogą wynosić nawet kilkanaście procent.

W świetle powyższych uwag wyniki zawartości rtęci winny być odniesione do stanu suchego węgla. W przypadku ich odniesienia do stanu roboczego bezwzględnie należy podać zawartość wilgoci całkowitej w badanej próbce.

Problem związany z identyfikacją stanu przeliczeniowego paliwa jest szczególnie istotny w przypadku polskich węgla brunatnych, dla których zawartość wilgoci w stanie roboczym przekracza 50%. Świadczy o tym porównanie przedstawione na rysunku 2. Dla jego do-



Rys. 2. Porównanie zawartość rtęci w węglach brunatnych w przeliczeniu na stan suchy i roboczy (na podstawie danych z Chmielniak 2011; Chmielniak i in. 2013; Wichliński i in. 2011)

1. Węgiel brunatny o zawartości wilgoci całkowitej 40,3%, 2. Węgiel brunatny o zawartości wilgoci całkowitej 54,2%, 3. Węgiel brunatny o zawartości wilgoci całkowitej 24,6%

Fig. 2. Comparison of mercury content in brown coals presented on dry and as-received basis (based on Chmielniak 2011; Chmielniak et al. 2013; Wichliński et al. 2011)

1. Brown coal with as-received moisture 40.3%, 2. Brown coal with as-received moisture 54.2%, 3. Brown coal with as-received moisture 24.6%

konania wykorzystano wyniki prac (Chmielniak 2011; Chmielniak i in. 2013; Wichliński i in. 2011). Należy podkreślić, że akurat ci Autorzy w swych publikacjach w prawidłowy sposób prezentują wyniki swoich badań.

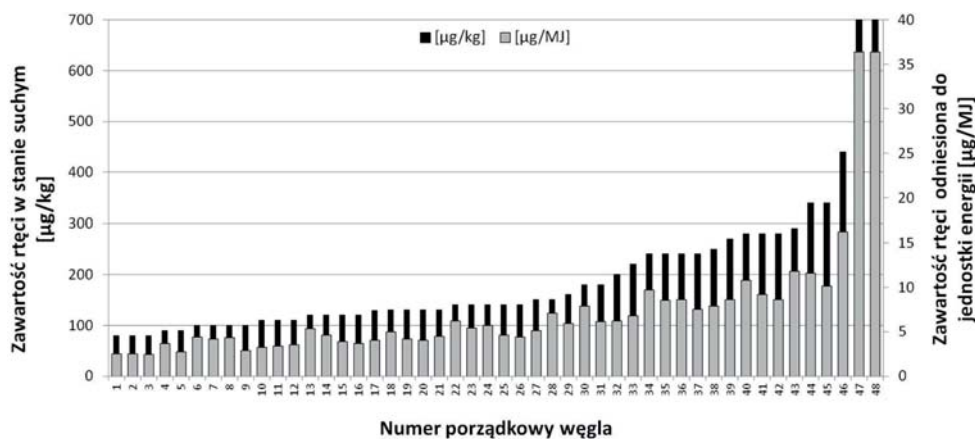
Konkludując, sposób przedstawiania w literaturze wyników zawartości rtęci w węglu winien jednoznacznie informować o stanie paliwa, do którego się odnosi poprzez zastosowanie obowiązującej dla węgla symboliki:

- ❖ Hg^r , Hg^{ar} – w przypadku zawartości rtęci odniesionej do stanu roboczego,
- ❖ Hg^a , Hg^{ad} – w przypadku zawartości rtęci odniesionej do stanu analitycznego,
- ❖ Hg^d – w przypadku zawartości rtęci odniesionej do stanu suchego,
- ❖ Hg^{daf} – w przypadku zawartości rtęci odniesionej do stanu suchego i bezpopiołowego.

Taki sposób opisu znalazł zastosowanie m.in. w pracach (Chmielniak i in. 2012; Głowacki 2012; Merdes i in. 1998; Wang i in. 2000; Wojnar, Wisz 2006), przy czym należy zaznaczyć, że większość z nich to prace krajowe. Natomiast nieprawidłowy sposób wyrażania zawartości rtęci spotykany jest najczęściej w przypadku zestawień danych dla większej ilości węgla (Dai i in. 2005; Finkelman i in. 1994; Meij i in. 2002; Zheng i in. 2008a).

Przedstawienie zawartości rtęci z uwzględnieniem stanu paliwa nie rozwiązuje jednak wszystkich problemów. W przypadku procesów spalania węgla, ilość emitowanej rtęci będzie zależała nie tylko od jej zawartości w węglu, ale także od potencjału energetycznego paliwa. Ten ostatni określa się za pomocą ciepła spalania lub wartości opałowej węgla. Stąd też zawartość rtęci w węglu odniesiona może być do jego kaloryczności (Toole O'Neil i in. 1999; Wichliński 2010).

Efekty uwzględnienia kaloryczności paliwa przedstawiono na rysunku 3. Wykorzystano przy tym wyniki zawarte w pracy (Toole O'Neil i in. 1999), prezentującej zawartość rtęci dla 24 węgli przed i po procesie ich wzbogacania (łącznie 48 próbek). Jak widać odniesienie zawartości rtęci w węglu do jego kaloryczności zmienia nieco ranking tych węgli. Oznacza



Rys. 3. Porównanie zawartości rtęci w węglu w przeliczeniu na stan suchy z zawartością rtęci uwzględniającą potencjał energetyczny paliwa (kaloryczność węgla w przeliczeniu na stan suchy) (na podstawie danych z Toole O'Neil i in. 1999)

Fig. 3. Comparison of mercury content in coals presented on dry basis and mercury content with reference to energy potential of coal (dry basis calorific value of coal) (based on Toole O'Neil et al. 1999)

to, że w pewnych przypadkach wyższa zawartość rtęci odniesiona do jednostkowej masy paliwa nie musi oznaczać wyższej emisji rtęci w procesie jego spalania.

W świetle powyższych uwag zaleca się przy prezentacji wyników badań zawartości rtęci w węglu odniesienie do jego potencjału energetycznego. Dla zagwarantowania jednoznaczności i porównywalności prezentowanych w literaturze wyników badań autorzy proponują dla scharakteryzowania potencjału energetycznego paliwa wykorzystać jego wartość opałową w stanie roboczym (parametr rozliczeniowy), korzystając ze wzorów (1a), (1b).

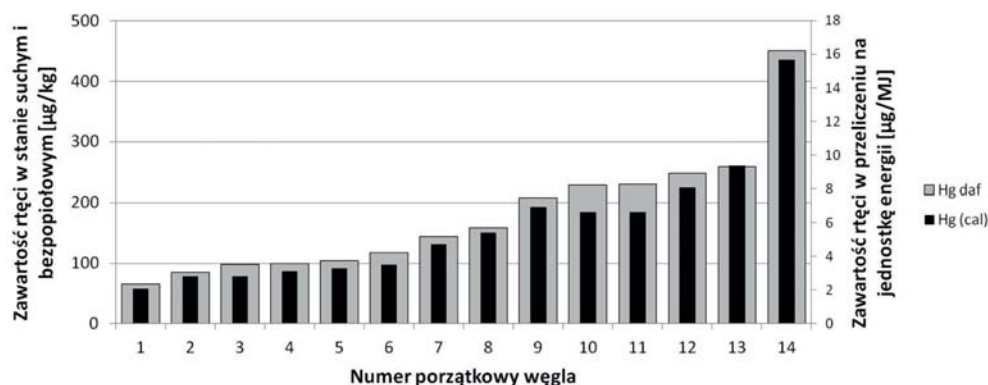
$$Hg_t^r(cal) = \frac{Hg_t^r}{Q_i^r} \text{ według PN-91/G-04510 i PN-81-G/04513} \quad (1a)$$

$$Hg_t^{ar}(cal) = \frac{Hg_t^{ar}}{q_{v,net,m}^{ar}} \text{ według PN-ISO 1170 i PN-ISO 1928} \quad (1b)$$

gdzie: $Hg_t^r(cal), Hg_t^{ar}(cal)$ – zawartość rtęci odniesiona do 1 MJ węgla [$\mu\text{g}/\text{MJ}$],
 Hg_t^r, Hg_t^{ar} – zawartość rtęci w węglu w stanie roboczym [$\mu\text{g}/\text{kg}$],
 $Q_i^r, q_{v,net,m}^{ar}$ – wartość opałowa węgla w stanie roboczym [MJ/kg].

Potwierdzeniem słuszności takiej propozycji jest fakt różnego sposobu wyrażania zawartości rtęci, z jakim można się spotkać w literaturze. I tak w pracy (Wichliński 2010) podaje się zawartość rtęci odniesioną do ciepła spalania węgla, a w pracy (Toole O'Neil i in. 1999) odniesioną do kaloryczności, bez wskazania czy chodzi o ciepło spalania czy wartość opałową.

Alternatywnym sposobem przedstawiania zawartości rtęci w węglu może być jej wyrażenie w stanie suchym i bezpopiołowym oparte na wzorze (2a) i (2b). Przedstawione na rysunku 4 porównanie tego sposobu wyrażania zawartości rtęci z poprzednio rozpatry-



Rys. 4. Porównanie zawartości rtęci w stanie suchym i bezpopiołowym z zawartością rtęci uwzględniającą potencjał energetyczny (na podstawie danych z Toole O'Neil i in. 1999)

Fig. 4. Comparison of mercury content presented on dry and ash free basis and mercury content with reference to energy potential of coal (based on Toole O'Neil et al. 1999)

wanym (odniesienie do kaloryczności węgla) wykazuje dość dobrą zgodność za wyjątkiem wykazującego nieznaczne odstępstwo węgla nr 9.

$$Hg_t^{daf} = Hg_t^x \cdot \frac{100}{100 - A^x - W^x} \text{ według PN-91/G-04510} \quad (2a)$$

$$Hg_t^{daf} = Hg_t^x \cdot \frac{100}{100 - A^x - M^x} \text{ według PN-ISO 1170} \quad (2b)$$

gdzie: Hg_t^{daf} – zawartość rtęci w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy [$\mu\text{g}/\text{kg}$],
 Hg_t^x – zawartość rtęci w stanie „x” [$\mu\text{g}/\text{kg}$],
 A^x – zawartość popiołu w stanie „x” [%],
 W^x, M^x – zawartość wilgoci w stanie „x” [%].

Kolejnym czynnikiem utrudniającym interpretację wyników badań zawartości rtęci w węglu jest brak informacji, czy dany wynik odnosi się do węgla surowego, wzbogaconego (koncentratu), półproduktu, czy też odpadu. Na ten problem zwrócono także uwagę w pracy (Pyka, Wierzchowski 2010). Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań własnych dla próbek pobranych na różnych etapach wzbogacania węgla kamiennego, tj: węgla surowego, koncentratów, półproduktów i odpadów. Zauważalne są istotne różnice w zawartości rtęci, w tym także między węglem surowym a otrzymywanymi z niego koncentratami. Z tych powodów konieczna jest precyzyjna informacja co do rodzaju badanej próbki węgla.

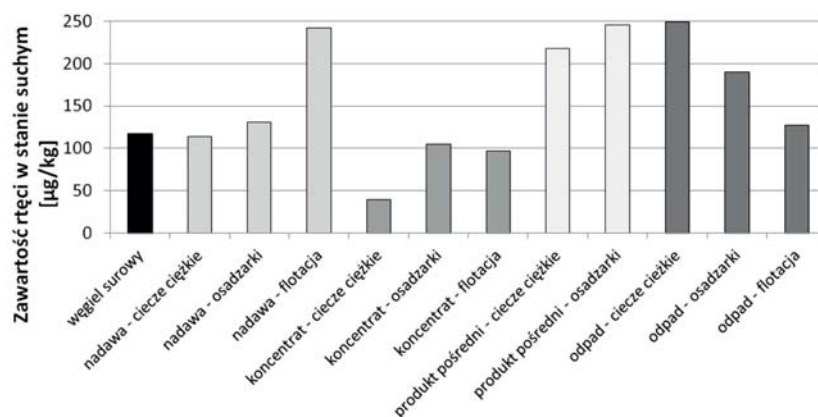
W przeważającej większości prac brakuje również informacji, jakiego typu rtęci dotyczy prezentowany wynik, choć należy przypuszczać, że dotyczy on rtęci całkowitej. Rtęć może być bowiem powiązana w węglu zarówno z substancją organiczną jak i mineralną. Według (Zheng i in. 2008a, 2008b) w węglu wyróżnia się rtęć powiązaną:

- ✧ ze związkami rozpuszczalnymi w wodzie,
- ✧ ze związkami jonowymiennymi,
- ✧ z substancją organiczną,
- ✧ z węglanami,
- ✧ z krzemianami,
- ✧ z siarczkami.

Wyniki licznych prace wskazują, że rtęć w węglu jest powiązana głównie z pirytem (Diehl i in. 2004; Song i in. 2007; Zheng i in. 2008a).

Dla zapewnienia jednoznaczności prezentowanych wyników należałoby je uzupełnić informacją o formie badanej rtęci poprzez uzupełnienie symbolu w indeksie dolnym. Biorąc pod uwagę najczęściej spotykane w węglu formy rtęci proponuje się stosowanie poniższych symboli:

- ✧ rtęć całkowita – Hg_t (według PN-91/G-04510 i PN-ISO 1170),
- ✧ rtęć związana z substancją organiczną – np. Hg_o (według PN-91/G-04510 i PN-ISO 1170),



Rys. 5. Porównanie zawartości rtęci w produktach wzbogacania węgla kamiennego

Fig. 5. Comparison of mercury content in products obtained in the coal washing process

- ❖ rtęć związana z substancją mineralną – np. Hg_M (według PN-91/G-04510) i Hg_{MM} (według PN-ISO 1170),
 - ❖ rtęć związana z pirytem – np. Hg_p (według PN-91/G-04510 i PN-ISO 1170).
- W sposób prawidłowy informacja w tym zakresie podawana jest jedynie w pracach IChPW, m.in. (Chmielniak i in. 2012).

2. Proponowany sposób prezentowania wyników badania zawartości rtęci w węglu

Uwzględniając przedstawione wcześniej propozycje w tabeli 1 przedstawiono przykład sposobu prezentacji wyników badania zawartości rtęci w węglu. Taki sposób umożliwi wiarygodne i jednoznaczne porównywanie wyników uzyskiwanych przez różne jednostki naukowe w różnych krajach.

Podsumowanie

W literaturze krajowej i zagranicznej można dostrzec bardzo duże zróżnicowanie wyników badań zawartości rtęci w polskich węglach kamiennych: od 85 do 350 ppb. Różnice te spowodowane są zapewne naturą samego węgla, a w szczególności genezą występującej rtęci w węglu oraz warunkami formowania się złoża. Wspomniane różnice mogą też wynikać ze stosowania różnej metodyki przygotowania próbki jak i samej analizy. Jeszcze

TABELA 1. Proponowany sposób prezentowania wyników badania zawartości rtęci w węglu

TABLE 1. The proposed presentation method of mercury content examinations in coal

Lp.	Parametr	Symbol*	Jednostka	Przykład
1.	Typ węgla	–	–	kamienny
2.	Rodzaj próbki	–	–	w. surowy
3.	Zawartość części lotnych w stanie suchym i bezpopiołowym	V^{daf}	%	32,99
4.	Wilgoć całkowita w stanie roboczym	W_t^r, M_t^{ar}	%	4,6
5.	Popiół w stanie roboczym	A^r, A^{ar}	%	51,0
6.	Wartość opałowa w stanie roboczym	$Q_t^r, q_{v,net,m}^{ar}$	MJ/kg	13,390
7.	Zawartość rtęci całkowitej w stanie roboczym	Hg_t^r, Hg_t^{ar}	$\mu\text{g}/\text{kg}$	112
8a.	Zawartość rtęci odniesiona do wartości opałowej węgla w stanie roboczym (alternatywnie do 8b)	$Hg_t^r(cal), Hg_t^{ar}(cal)$	$\mu\text{g}/\text{MJ}$	8,4
8b.	Zawartość rtęci w stanie suchym i bezpopiołowym (alternatywnie do 8a)	Hg_t^{daf}	$\mu\text{g}/\text{kg}$	252
9.	Formy i powiązania			
9a.	– rtęć związana z substancją organiczną	Hg_o^r, Hg_o^{ar}	$\mu\text{g}/\text{kg}$	50
9b.	– rtęć związana z substancją mineralną	Hg_M^r, Hg_{MM}^{ar}	$\mu\text{g}/\text{kg}$	62
9c.	– rtęć związana z pirytem	Hg_p^r, Hg_p^{ar}	$\mu\text{g}/\text{kg}$	50

* Według PN-91/G-04510, PN-81-G/04513, PN-ISO 1170 i PN-ISO 1928.

inną przyczyną może też być sposób prezentowania wyników badań, co zostało wykazane w tym artykule.

Obecnie obserwuje się dość dużą dowolność i brak spójności w prezentowaniu wyników badań, co może prowadzić do błędnej ich interpretacji. W szczególności może to wynikać z braku informacji dotyczącej stanu przeliczeniowego badanej próbki. Może to prowadzić do nieuzasadnionego porównywania wyników dla prób o różnej zawartości wilgoci, a błąd z tego tytułu może wynosić kilkanaście procent w przypadku węgla kamiennych czy nawet kilkadziesiąt procent dla węgla brunatnych.

Przedstawienie wyników badań zawartości rtęci z uwzględnieniem stanu paliwa nie rozwiązuje jednak wszystkich problemów. W przypadku procesów spalania węgla, ilość emitowanej rtęci zależy nie tylko od jej zawartości w węglu, ale także od potencjału energetycznego paliwa. Stąd też autorzy zalecają odnoszenie zawartości rtęci w węglu do jego wartości opałowej. Alternatywnym sposobem może być przeliczenie zawartości rtęci na stan suchy i bezpopiołowy.

Ponadto wyniki badań winny zawierać informację dotyczącą rodzaju badanej próbki, tj. węgla surowego, wzbogaconego (koncentratu), półproduktu, czy też odpadu. Przedstawione w pracy wyniki świadczą, iż różnice dla różnych produktów mogą być znaczące.

Z uwagi na zróżnicowane właściwości różnych form rtęci występujących w węglu autorzy zalecają też podawanie informacji zarówno o całkowitej zawartości rtęci w badanym węglu jak też podstawowych jej form.

Uwzględniając powyższe uwagi wynik badania zawartości rtęci powinien zawierać informację o typie badanego węgla (węgiel brunatny, kamienny, antracyt itp.), stanie przeliczeniowym paliwa (indeks górny), formie oznaczanej rtęci (indeks dolny) oraz rodzaju badanej próbki (węgiel surowy, koncentrat, półprodukt, odpad). Ponadto należy podać także kompletne wyniki analizy technicznej badanej próbki.

Prawidłowe prezentowanie wyników badań zawartości rtęci w krajowych węglach ma szczególnie istotne znaczenie, ponieważ Polska uważana jest za „dużego” emitenta rtęci w skali świata, a zarazem największego emitenta w Unii Europejskiej. Ponieważ energetyka węglowa uważana jest za główne źródło emisji rtęci w najbliższym czasie należy spodziewać się wprowadzenia regulacji prawnych. Prace przygotowawcze w tym zakresie prowadzone są obecnie na szczeblu międzynarodowym. W ramach Programu Środowiskowego Organizacji Narodów Zjednoczonych (UNEP) prowadzone są prace nad wprowadzeniem ogólnopaństwowych standardów emisyjnych dla rtęci (tzw. Konwencja rtęciowa). Rzetelne prezentowanie wyników badań zawartości rtęci ułatwi określenie wiarygodnych benchmarków dla polskich węgli, co w konsekwencji umożliwi odpowiednie sformułowanie regulacji prawnych.

Artykuł powstał w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.213

Literatura

- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2001 – Rtęć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego t. 394, s. 5–54.
- BUJNY i in., 2012 – BUJNY A., BURMISTRZ P., GRUSZKA S., JANICKI W., KOGUT K., STRUGAŁA A., 2012 – Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. *Polityka Energetyczna* t. 15, z. 4, s.161–173.
- BUKOWSKI Z., BURCZYK A., 2008 – Oznaczanie rtęci w węglach koksujących. Analiza korelacji. Konferencja Koksownictwo, Zakopane, 8–10.10.2008.
- BURMISTRZ P., KOGUT K., 2013 – Legal Regulations on Mercury Emission. Rozdział w monografii – Mercury as a Coal Combustion Pollutant (w druku).
- CHMIELNIAK T., 2011 – Reduction of Mercury emissions to the atmosphere from coal combustion processes of using low-temperature pyrolysis – a concept of process implementation on a commercial scale. *Rynek Energii* t. 93, nr 2, s. 176–181.
- CHMIELNIAK i in., 2012 – CHMIELNIAK T., MISZTAŁ E., KMIEĆ M., MAZUREK I., 2012 – Rtęć w węglach stosowanych w polskim sektorze energetycznym. *Karbo* t. 57, nr 3, s. 154–163.

- CHMIELNIAK i in., 2013 – CHMIELNIAK T., MISZTAŁ E., SŁOWIK K., 2013 – Opracowanie i weryfikacja w skali wielkolaboratoryjnej technologii usuwania rtęci z węgla na drodze pirolizy niskotemperaturowej. *Karbo* t. 59, nr 1, s. 39–47.
- DAI i in., 2005 – DAI S., REN D., TANG Y., YUE M., HAO L., 2005 – Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology* t. 61, s. 119–137.
- DIEHL i in., 2004 – Diehl S.F., Goldhaber M.B., Hatch J.R., 2004 – Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, Black Warrior Basin, Northwestern Alabama. *International Journal of Coal Geology* t. 59, s. 193–208.
- EEA, 2012 – European Environment Agency Technical report No 8/2012: European Union emission inventory report 1990 – 2010 under the ENECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. Copenhagen.
- FINKELMAN i in., 1994 – FINKELMAN R.B., OMAN C.L., BRAGG L.J., TEWALT S.J., 1994 – The U. S. Geological Survey Coal Quality Data Base (COALQUAL). United States Department of the Interior Geological Survey, Open-File Report 94-177. Dostęp on-line: <http://energy.er.usgs.gov/products/databases/CoalQual/Docs/of94-177.pdf> (13.02.2013 r.).
- GŁOWACKI E., 2012 – Badania nad obiegiem rtęci w warunkach polskiej energetyki. Seminarium Technik Oczyszczania Spalin, Politechnika Wrocławska, Wrocław 19.04.2012 r.
- HOWER i in., 2005 – HOWER J.C., EBLE C. F., QUICK J.C., 2005 – Mercury in Eastern Kentucky coals: Geologic aspects and possible reduction strategies. *International Journal of Coal Geology* t. 62, s. 223–236.
- HU i in., 2006 – HU J., ZHENG B., FINKELMAN R.B., WANG B., WANG M., LI S., WU D., 2006 – Concentration and distribution of sixty-one elements in coals from DPR Korea. *Fuel* t. 85, s. 679–688.
- IWASHITA i in., 2004 – IWASHITA A., TANAMACHI S., NAKAJIMA T., TAKANASHI H., OHKI A., 2004 – Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury. *Fuel* t. 83, s. 631–638.
- MEIJ i in., 2002 – MEIJ R., VREDENBREGT L.H.J., te WINKEL H. – The fate and behavior of mercury in coal-fire power plants. *Journal Air & Waste Management Association* t. 52, s. 912–917.
- MERDES i in., 1998 – MERDES A.C., KEENER T.C., KHANG S.-J., JENKINS R.G., 1998 – Investigation into fate of mercury in bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel*, t. 77, s. 1783–1792.
- OKOŃSKA i in., 2012 – OKOŃSKA A., URUSKI Ł., GÓRECKI J., GOŁAŚ J., 2012 – Oznaczenie zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 29, z. 2, s. 39–49.
- OLKUSKI T., 2007 – Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *Polityka Energetyczna* t. 10, z. spec. 2, s. 603–611.
- PACYNA i in., 2006 – PACYNA E.G., PACYNA J.M., STEENHUISEN F., WILSON S., 2006 – Global anthropogenic Mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* t. 40, s. 4048–4063.
- PIRRONE i in., 2010 – PIRRONI N., CINNIRELLA S., FENG X., FINKELMAN R.B., FRIEDLI H.R., LEANER J., MASON R., MUKHERJEE A.B., STRACHER G.B., STREETS D.G., TELMER K., 2010 – Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* t. 10, s. 5951–5964.
- PYKA I., WIERZCHOWSKI K., 2010 – Problemy z rtęcią zawartą w węglu kamiennym. *Górnictwo i Geoinżynieria* t. 34, z. 4/1, s. 241–248.

- SMOLIŃSKI A., 2007 – Energetyczne wykorzystanie węgla źródłem emisji rtęci – porównanie zawartości tego pierwiastka w węglach. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* t. 41, nr 2, s. 45–53.
- SONG i in., 2007 – SONG D., QIN Y., ZHANG J., WANG W., ZHENG C., 2007 – Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *International Journal of Coal Geology* t. 69, s. 179–191.
- TOOLE-O’NEIL B. i in., 1999 – TOOLE-O’NEIL B., TEWALT S.J., FINKELMAN R.B., AKERS D.J., 1999 – Mercury concentration in coal—unraveling the puzzle. *Fuel* t. 78, s. 47–54.
- WANG i in., 2000 – WANG M., KEENER T.C., KHANG S.-J., 2000 – The effect of coal volatility on mercury removal from bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel Processing Technology* t. 67, s. 147–161.
- WICHLIŃSKI M., 2010 – Zawartość i sposobu usuwania rtęci z polskich węgla energetycznych, dostęp on-line: <http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/dokumenty/konferencja/artykuly/36.pdf> (29.01.2010).
- WICHLIŃSKI i in., 2011 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2011 – Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka Energetyczna* t. 11, z. 2, s. 191–202.
- WICHLIŃSKI i in., 2012 – WICHLIŃSKI M., KOBYLECKI R., BIS Z., 2012 – Przegląd metod ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych. *Polityka Energetyczna* t. 15, z. 4, s. 151–159.
- WOJNAR K., WISZ J., 2006 – Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka*, nr kwiecień s. 280–283.
- YUDOVICH Ya.E., KETRIS M.P., 2005 – Mercury in coal: a review – Part 1. *Geochemistry. International Journal of Coal Geology* t. 62, s. 107–134.
- ZHENG i in., 2008a – ZHENG L., LIU G., CHOU C.-L., 2008a – Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China. *International Journal of Coal Geology* t. 73, s. 19–26.
- ZHENG i in., 2008b – ZHENG L., LIU G., QI C., ZHANG Y., WONG M., 2008b – The use of sequential extraction to determine the distribution and modes of occurrence of Mercury in Permian Huaibei coal, Anhui Province, China. *International Journal of Coal Geology*, t. 73, s. 139–155.

Tadeusz DZIOK, Andrzej STRUGAŁA, Andrzej ROZWADOWSKI

Examinations of mercury content in coal – comments on the way results are presented

Abstract

In past scientific studies, substantial diversity in mercury content has been observed in Polish hard coals (85–350 ppb). The differences in the results are caused by the nature of the coal, methods of coal preparation, and mercury analysis. Another reason may be the way the results of mercury content examination are presented ? the issue analyzed in this article. The differences may be caused by the

lack of a description of the coal basis. This may cause a divergence of several percent for hard coals to a few dozen percent for brown coals. Significant differences can occur because of the different types of the examined coal samples, i.e. raw coal, clean coal, byproduct, or waste. This analysis recommends comparing mercury content in coal to its energy potential (low heating value). An alternative method can also be the conversion of mercury content to dry and ash free basis. The final result should also be supplemented by the forms of mercury occurring in coal. An accurate presentation of mercury content in coal will help to determine reliable benchmarks for Polish coal.

KEY WORDS: coal, mercury, results of examinations

