



# Wymywalność rtęci z węgla kamiennych i odpadów wydobywczych

Beata Klojzy-Karczmarczyk

Janusz Mazurek

**XXXIII**

**40**-lecie Konferencji!

**Konferencja**

z cyklu:

Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej

13-16.10.2019  
Zakopane

[www.min-pan.krakow.pl](http://www.min-pan.krakow.pl)



- Zwiększenie liczby badań w zakresie wymywalności (w mg/dm<sup>3</sup> roztworu) i wmywania (w mg/kg materiału) rtęci w kolejnych obszarach środowiska.
- Do analizy zawartości całkowitej rtęci oraz wielkości jej wmywania z materiału przeznaczono 10 próbek węgla kamiennego oraz 24 próbki produktów ubocznych wydobywania węgla kamiennego.
- Celem jest wykazanie związku pomiędzy poziomem wmywania rtęci (udział formy wmywalnej w całkowitej zawartości pierwiastka w %) a charakterem próbek oraz wykazanie różnicy wielkości tego parametru dla odpadów wydobywczych w stosunku do węgla kamiennego.
- Nie prowadzono analizy petrograficznej i mineralogicznej próbek.



Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW – 10 próbek.

Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego, bezpośrednio z produkcji (odpady świeże) - łącznie 14 próbek :

- kruszywa (skała płonna): przygotowano 5 prób dla których wydzielono po dwie frakcje ziarnowe <6 mm oraz 80-120 mm (łącznie 10 próbek);
- muły węgla kamiennego (4 próbki).

Odpady powęglowe pobrane z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza (odpady górnicze), odpady zwietrzałe - 10 próbek.



- Badania wielkości wymywania rtęci z poszczególnych próbek określono metodą statyczną z zastosowaniem **testu wymywalności 1:10** (faza stała/ciecz = 1 kg/10 dm<sup>3</sup>, L/S = 10 dm<sup>3</sup>/kg). Prowadzono ekstrakcję jednostopniową.
- Badania wymywalności rtęci prowadzono zgodnie z Polską Normą z roku 2006 (**PN-EN 12457-2:2006**).
- Wyniki oznaczeń analitycznych eluatu podane w mg/dm<sup>3</sup> przeliczono na uwalnianą ilość składnika zanieczyszczającego w odniesieniu do suchej masy próbki i podano w mg/kg suchej masy próbki, zgodnie ze wzorem:

$$A = C \times (L/M_D), \text{ gdzie:}$$

A – uwalniana ilość składnika zanieczyszczającego w mg/kg suchej masy, przy stosunku masy próbki do objętości wody 1:10 (1 kg/10 dm<sup>3</sup>), tj. wielkość wymywania;

C – oznaczone stężenie konkretnego składnika w eluacie [mg/dm<sup>3</sup>];

L – objętość użytej do wymywania wody [dm<sup>3</sup>];

M<sub>D</sub> – sucha masa próbki analitycznej [kg].

- Do oznaczenia rtęci zastosowano spektrometr absorpcji atomowej AMA 254 firmy Altec.



# Uzyskane wyniki – węgiel kamienny

5 / 16

## Próbki węgla kamiennych z wybranych pokładów GZW

Nazwa próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]	Udział formy wymyw. Hg [%]
węgiel kamienny 1	0,1236	0,0077	6,22
węgiel kamienny 2	0,0902	0,0041	4,57
węgiel kamienny 3	0,0782	0,0028	3,63
węgiel kamienny 4	0,0663	0,0029	4,42
węgiel kamienny 5	0,0390	0,0020	5,07
węgiel kamienny 6	0,0373	0,0009	2,39
węgiel kamienny 7	0,0365	0,0013	3,43
węgiel kamienny 8	0,0305	0,0017	5,42
węgiel kamienny 9	0,0297	0,0026	8,71
węgiel kamienny 10	0,0275	0,0008	2,80

*Opróbowanie: 2011r.*

*Hg [mg/kg] – stan powietrzno-suchy (wilgotność próbek ok. 1-2%)*



## Uzyskane wyniki – węgiel kamienny

6 / 16

- W analizowanych próbkach węgla kamiennego zawartość rtęci całkowitej kształtuje się na poziomie opisywanym w złożach polskich oraz w skali światowej.
- Dla wybranego materiału zawartość rtęci całkowitej kształtuje się w granicach od 0,0275 do 0,1236 mg/kg.
- W pracy z roku 2013 (Klojzy-Karczmarczyk, Mazurek 2013) wyniki publikowane dla 100 próbek z tego samego obszaru wykazują zawartość rtęci całkowitej w granicach od 0,0029 do 0,3026 mg/kg, przy jej wartości uśrednionej na poziomie 0,0739 mg/kg.
- Wielkość wymywania rtęci z próbek węgla kształtuje się w granicach od 0,0008 mg/kg do 0,0077 mg/kg.
- Udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości kształtuje się na poziomie kilku %, szczegółowo od 2,39 do 8,71 %.
- Ze względu na ubogie dane literaturowe, brak jest możliwości porównania uzyskanych wyników z danymi podawanymi przez innych autorów.



## Uzyskane wyniki – odpady wydobywcze

7 / 16

- Odpady wydobywcze analizowano z podziałem na odpady (świeże) z bezpośredniej produkcji oraz odpady górnicze zwietrzałe.
- W grupie odpadów świeżych przebadano i analizowano kruszywa (jako produkt uboczny, surowiec) oraz muły węglowe.
- Obserwuje się zdecydowane zróżnicowanie w wielkości udziału frakcji wymywalnej w poszczególnych grupach odpadów wydobywczych czyli poziomie wymycia.



# Uzyskane wyniki - odpady wydobywcze

8 / 16

## „świeże”

Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (bezpośrednio z produkcji)				
Numer próbki	Fracja ziarnowa <6 mm		Fracja ziarnowa 80-120 mm	
	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymyw. Hg (1:10) mg/kg	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymyw. Hg (1:10) mg/kg
kruszywo 1	0,6107	0,0057	0,1274	0,0017
kruszywo 2	0,4232	0,0028	0,0954	0,0021
kruszywo 3	0,3228	0,0019	0,0765	0,0016
kruszywo 4	0,3072	0,0048	0,0508	0,0011
kruszywo 5	0,1377	0,0033	0,0530	0,0008

Próbki mułów węglowych (po przejściu przez pracy filtracyjne)			
Numer próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg]	Wymywanie Hg (test 1:10) [mg/kg]	Udział formy wymyw. Hg [%]
muły węglowe 1	0,2047	0,0074	3,60
muły węglowe 2	0,1908	0,0032	1,70
muły węglowe 3	0,1828	0,0029	1,59
muły węglowe 4	0,0967	0,0014	1,45

Hg [mg/kg] - stan powietrzno-suchy (wilgotność próbek ok. 1-3%)

- Odpady świeże typu **kruszywa** charakteryzują się relatywnie wysoką zawartością rtęci całkowitej we frakcji najdrobniejszej 0-6 mm i zdecydowanie niższą we frakcji 80-120 mm.
- **Muły węglowe** charakteryzują się niską zawartością rtęci całkowitej i niskimi wartościami wymywania.





# Uzyskane wyniki - odpady górnicze

9 / 16

## „zwietrzałe”

### Odpady powęglowe pobrane z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza;

głębokość poboru 0,2-0,7 m

Numer próbki	Zawartość całkowita Hg [mg/kg s.m.]	Wymywanie Hg (test 1:10) mg/kg	Udział formy wymyw. Hg [%]
odpady górnicze 1	0,2987	0,0152	5,09
odpady górnicze 2	0,2749	0,0165	6,00
odpady górnicze 3	0,2272	0,0142	6,25
odpady górnicze 4	0,2047	0,0107	5,23
odpady górnicze 5	0,1703	0,0107	6,28
odpady górnicze 6	0,0954	0,0076	7,97
odpady górnicze 7	0,0943	0,0098	10,39
odpady górnicze 8	0,0907	0,0074	8,16
odpady górnicze 9	0,0897	0,0071	7,92
odpady górnicze 10	0,0622	0,0058	9,32

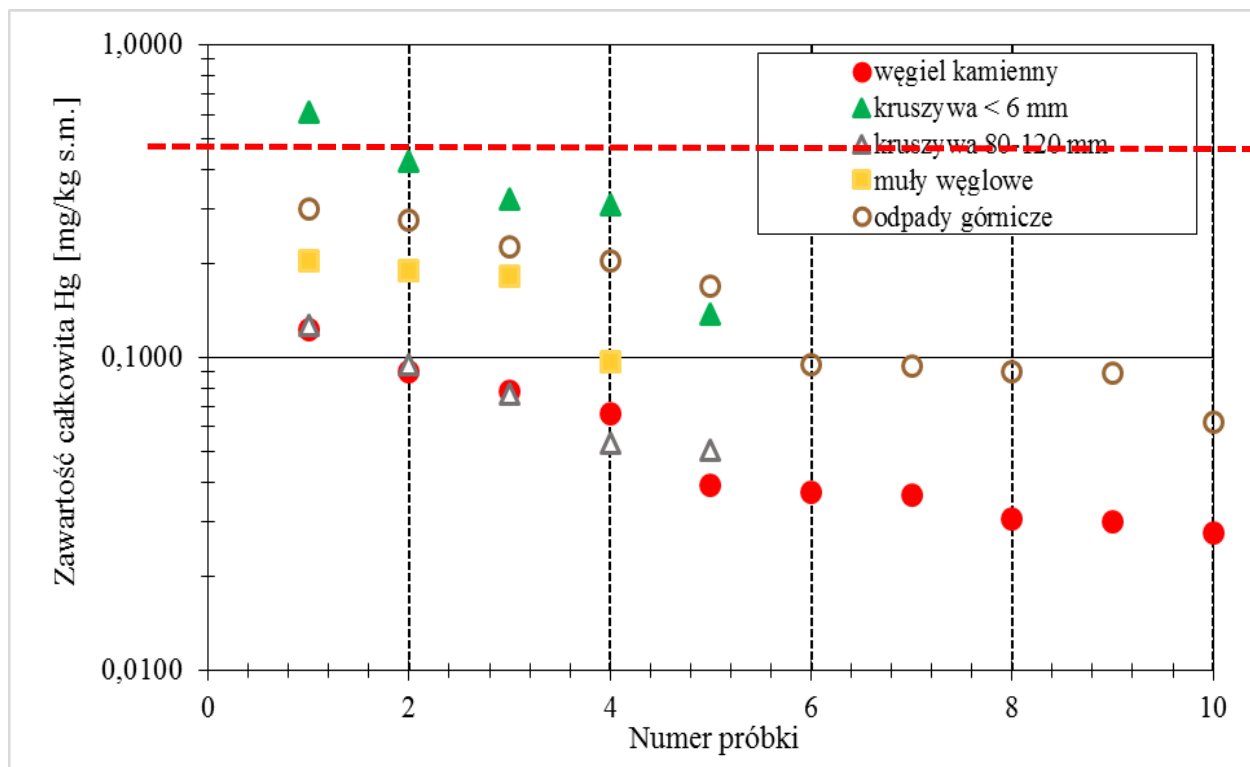
*Opróbowanie oraz wyniki wg Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2014*



# Wyniki analizy - zawartość całkowita

## 34 próbki węgla kamiennych i odpadów

10 / 16



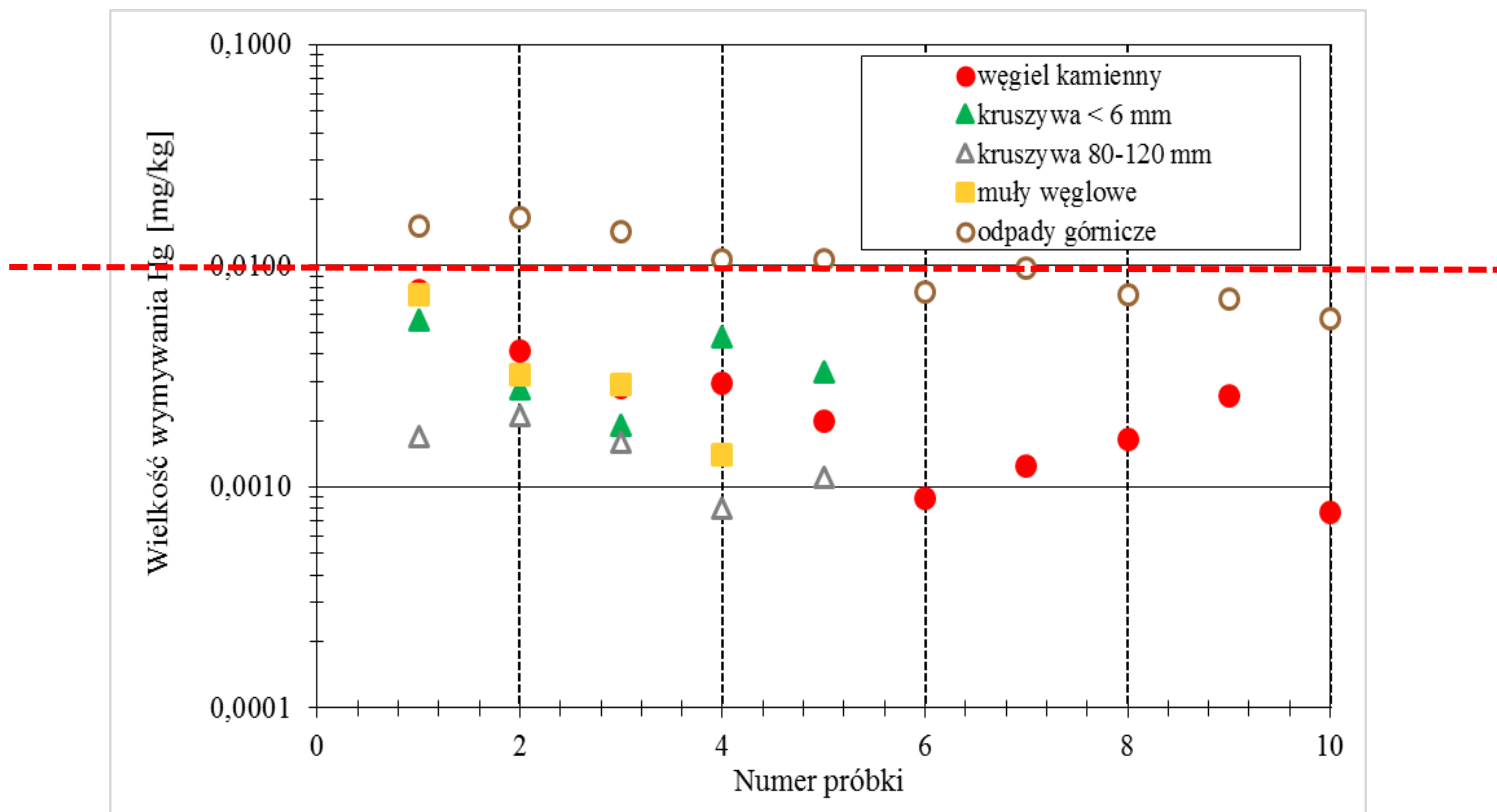
- Zarówno węgiel kamienny jak i odpady wydobywcze świeże i zwiędnięte nie przekraczają standardów stawianych dla odpadów wydobywczych
- Najwyższe zawartości stwierdzono w odpadach wydobywczych, zarówno świeżych jak i sezonowanych. Obserwuje się ponadto wyższe zawartości we frakcjach ziarnowych najdrobniejszych tego materiału.



# Wyniki analizy – wielkość wmywania

## 34 próbki węgla kamiennych i odpadów

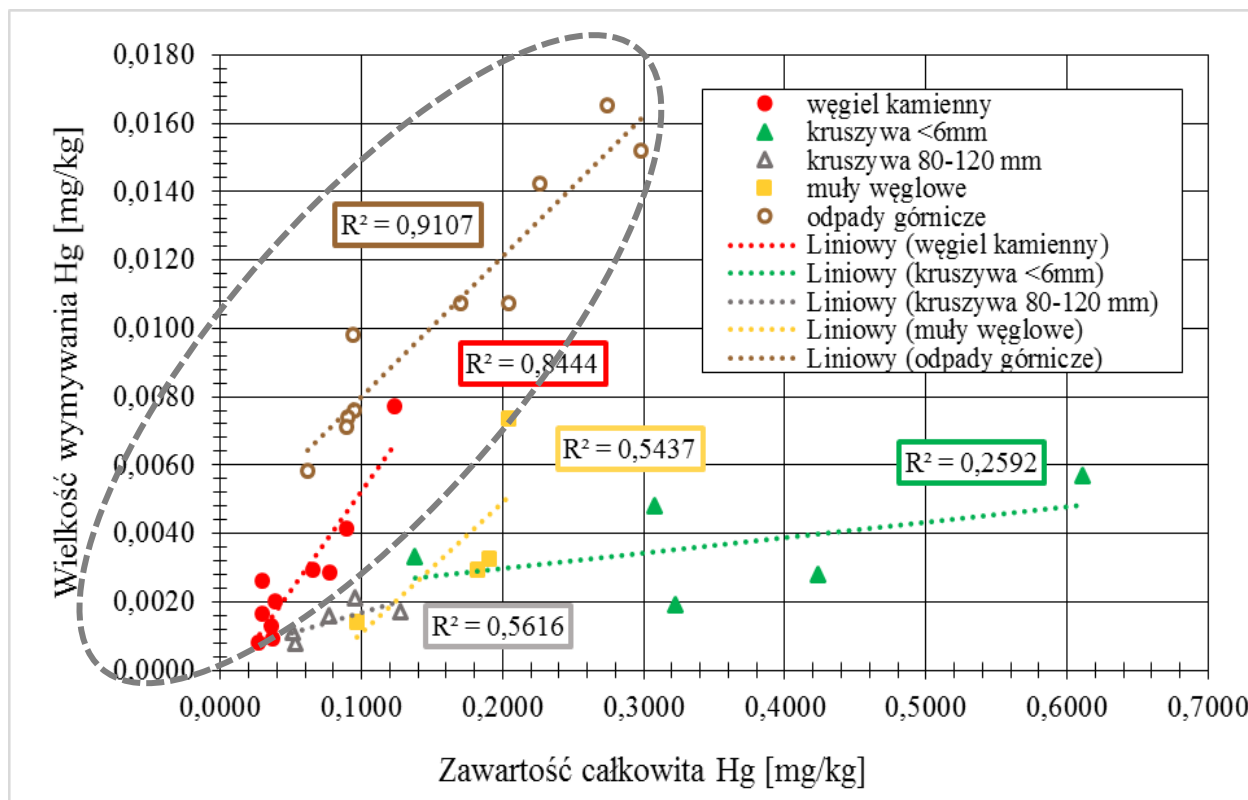
11 / 16



- Materiał w postaci węgla kamiennego oraz odpadów świeżych typu kruszywa oraz muły węglowe spełnia kryteria stawiane odpadom obojętnym dopuszczonym do składowania na składowisku odpadów obojętnych.
- Jedynie odpady zwiędnięte należy zaliczyć do odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne ze względu na obecność rozpuszczalnych form rtęci.



## 34 próbki węgla kamiennych i odpadów



Korelacja całkowitej zawartości rtęci oraz zawartości jej formy wmywalnej w poszczególnych grupach próbek.

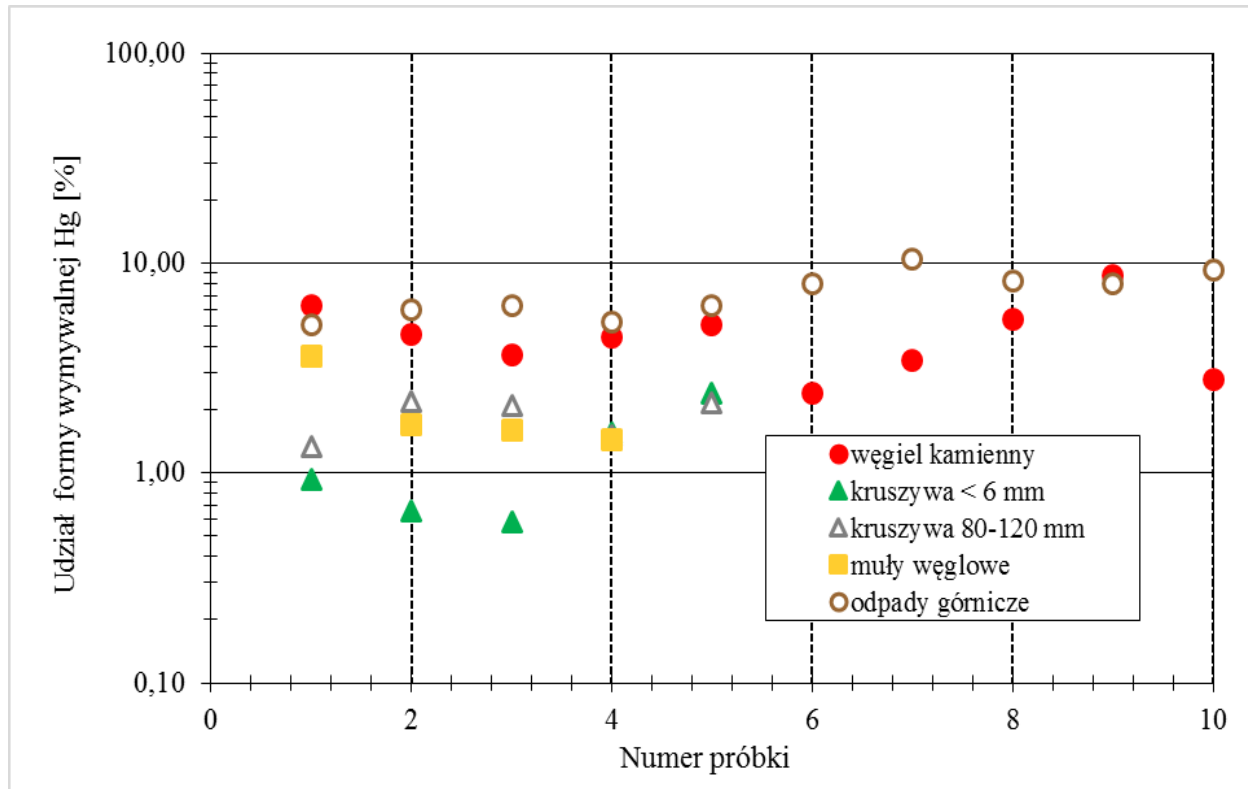
Rozbieżność uzyskanych wyników wmywalności i poziomu wmycia świadczy o odmienności związków rtęci w poszczególnych grupach próbek.



# Wyniki analizy – poziom wymycia

## 34 próbki węgla kamiennych i odpadów

13 / 16

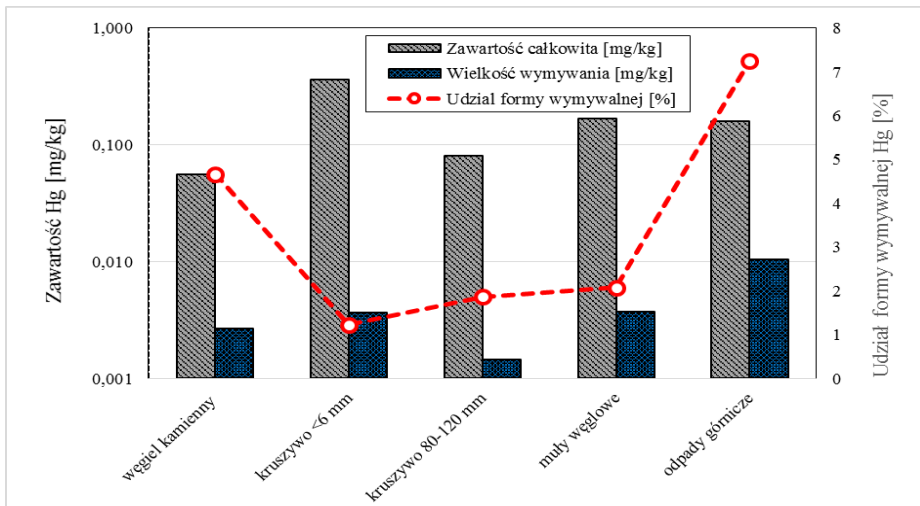


- Określono udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości tego pierwiastka, czyli poziom uwalniania rtęci z materiału (poziom wymycia).
- Poziom wymycia kształtuje się dla analizowanych próbek w szerokim przedziale od 0,6 do 10,4%, przy czym średnia wartość dla rtęci kształtuje się na poziomie 3-4%.



# Udział formy wymywanej

## 34 próbki - zestawienie



Na podstawie przeprowadzonych analiz i badań można stwierdzić, że poziom wymycia dla węgla kamiennych i ubocznych produktów przeróbki surowca kształtuje się na średnim poziomie 3,4 %.

Rodzaj materiału		Ilość próbek	Udział formy wymywalnej Hg (poziom wymycia) [%]		
			Wartość min.	Wartość max.	Średnio
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		10	2,39	8,71	4,67
Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (z bezpośredniej produkcji)	Skała płonna frakcji <6 mm	5	0,59	2,40	1,23
	Skała płonna 80-120 mm	5	1,33	2,20	1,86
	Muły węglowe	4	1,45	3,60	2,08
Odpady powęglowe z nieczynnej hałdy górniczej KWK Siersza - odpady zwietrzałe		10	5,09	10,39	7,26
<b>Ogółem</b>		<b>34</b>			<b>3,42</b>



## Podsumowanie i wnioski

15 / 16

- Charakterystyka wymywania jest zróżnicowana dla różnych grup badanego materiału. Podstawowe znaczenie mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek, ich skład granulometryczny oraz **czas sezonowania materiału (procesy wietrzeniowe materiału)**.
- Wymywanie kształtuje się generalnie na niskim poziomie. Najwyższą możliwością wymywania rtęci charakteryzują się odpady zwietrzałe ze zwałowiska KWK Siersza i nieco niższą analizowane węgle kamienne, losowo wybrane z pokładów GZW. W odpadach wydobywczych świeżych nie zauważa się zwiększonej wymywalności rtęci z odpadów pomimo wysokiej jej zawartości całkowitej.
- Obserwuje się korelację pomiędzy zawartością całkowitą a zawartością formy wymywalnej w odpadach wydobywczych zwietrzałych oraz węglach kamiennych.

**Dziękuję za uwagę!**



**Beata Klojzy-Karczmarczyk**  
**Janusz Mazurek**

**Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi  
i Energią PAN**