

BARBARA BIELOWICZ*

Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskim węglu brunatnym

Wprowadzenie

Węgiel brunatny jest jednym z głównych surowców energetycznych na świecie. Do połowy XX wieku większość energii była pozyskiwana z węgla kamiennego, jednak w ostatnich kilku dziesięcioleciach wydobywanie i popyt na węgiel brunatny znacznie wzrosło. Według światowych prognoz tendencja ta będzie utrzymywać się do połowy XXI wieku.

Aktualnie energia elektryczna jest wytwarzana w Polsce niemal wyłącznie z węgla kamiennego i brunatnego, stanowiąc około 94% całkowitej jej produkcji, z czego z węgla brunatnego pochodzi od 32 do 35% (Polityka energetyczna do 2025 2005; Suwała 2010).

Użytkowanie węgla, szczególnie pod kątem jego spalania i zgazowania, powinno wiązać się z jak najniższym wydzieleniem pierwiastków toksycznych, głównie ołowiu, kadmu i rtęci.

Badanie zawartości różnego rodzaju pierwiastków w węglu jest istotne w aspekcie użytkowania energetycznego, głównie spalania i zgazowania – przykładowo w procesie spalania pierwiastki niebezpieczne mogą przedostawać się do atmosfery w postaci gazów i pyłów, co związane jest także z ich lotnością (Zarębska, Piernak-Miśko 2007). Dlatego coraz częściej wykonuje się analizy pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w węglu i jego popiołach, nie tylko na etapie dokumentowania złoża, ale też w bieżącej obsłudze kopalni (Bielowicz 2010a; Galos, Uliasz-Bocheńczyk 2005).

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków;
e-mail: bielowicz_barbara@go2.pl

Skład węgla i popiołów powstałych w wyniku jego spalania charakteryzuje się dużym urozmaiceniem chemicznym. W skład węgla, zarówno substancji organicznej jak i mineralnej, wchodzi wiele pierwiastków chemicznych, które w zależności od ich udziału zostały podzielone przez Matla i Wagnera (1995) na:

- pierwiastki główne, których zawartość w węglu jest oceniana w procentach i należą do nich: C, H, O, N i S. Pierwiastki te budują głównie substancję organiczną, ale są także składnikami substancji mineralnej;
- pierwiastki poboczne i rozproszone, niekiedy skoncentrowane w skupienia mineralne. Należy do nich zaliczyć głównie Si, Al, K, Na, P, Fe, Ca, Mg, Cl, których zawartość jest oceniana w ułamkach procenta i jest związana z substancją mineralną, jak i organiczną. Dodatkowo powinno się też uwzględnić w tej grupie pierwiastki, które mogą być niebezpieczne tj. Cu, Co, Ni, Zn, Pb, As, Hg i Cd;
- pierwiastki śladowe i rzadkie (Kabata-Pendias, Pendias 1999), których koncentracja w węglu jest mierzona w ppm (częściach milionowych) i są obecne w materii organicznej jak i nieorganicznej.

Bardziej istotnym wydaje się jednak określenie wpływu danego składnika na środowisko i człowieka. Dlatego też pierwiastki w węglu zostały podzielone przez Perelmana (1979) i Darbinjana (1989) na:

- biofilne o stężeniu wyższym od klarku: C, N, O, H, S, P;
- biofilne o koncentracji niższej od klarku, przeważnie śladowe i rzadkie: Mn, Co, Mo, Cr, Se, Sn, Cu, As, V, Pt, Ni, Li, K, Na, J, Sc i lantanowce;
- składniki szkodliwe, przez które trzeba rozumieć w głównej mierze pierwiastki toksyczne **w każdym stężeniu** (Pb, Hg, Cd, Be, As), **w większym stężeniu** (Zn, Se, Tl, Ta, Sn, Cr, Sb, Ag, Bi, Cu, Mo, Br, Mn, Te, Ti, Co, REE) oraz promieniotwórcze (U, Th, Ra i izotopy Rb, K) (Wagner 2001).

Jako toksyczność pierwiastków należy rozumieć tutaj zdolność do kumulowania się w organizmach żywych, glebach (np. Cd, Sn, Zn, Cr, Ba), łatwość absorpcji przez błony komórkowe i możliwość przenikania do krwi organizmów żywych (np. Hg, Pb).

Badaniem zmienności zawartości niektórych pierwiastków szkodliwych w węglu niskouwęglonym zajmowali się w swoich pracach głównie Matl i Wagner (1995), Wagner i Matl (1996), Wagner (2001), Goldsztejn (2007), Bielowicz (2010 b) Gmur i Kwiecińska (2002), Święch i Kwiecińska (2003) oraz Parzenty (1989).

Węgiel brunatny jest jedną z odmian węgla niskouwęglonego, która zgodnie z najnowszą klasyfikacją ISO (PN-ISO, 2007) zawiera węgiel nazywany *lignite* i *subbituminous coal*, co odpowiada w nazewnictwie dotychczas stosowanym w kraju węglowi brunatnemu odmian miękkich, jak i twardych. Węgiel brunatny miękki (*lignite*) rozróżniamy przeważnie na podstawie brunatnej barwy, dość słabej zwięzłości o zawartości pierwiastka C^{daf} od 60 do 71% wag. i wilgoci złożowej ponad 35%. W Polsce udokumentowano 90 złóż miękkiego węgla brunatnego, a geologiczne zasoby bilansowe tej kopaliny wynoszą 22 663 mln ton (PIG 2011).

1. Metodyka badań

W badaniach zostały użyte próbki miękkiego węgla brunatnego ze złóż aktualnie eksploatowanych, perspektywicznych i zaniechanych. W celu poznania skrajnych własności węgla wytypowano złoża znacząco różniące się budową geologiczną.

Węgiel brunatny miękki występuje powszechnie na obszarze Niziu Polskiego w utworach paleogenu i neogenu.

Na rysunku 1 zlokalizowano złoża węgla brunatnego, z których zostały pobrane próbki do badań.

Analizę chemiczną wykonano w zakresie następujących oznaczeń:

- zawartości Cu, As w węglu metodą INAA (Instrumentalna Neutronowa Analiza Aktywacyjna),
- zawartości Cd, Hg, Mn, Pb, Zn, Se, Sb w węglu metodą ICPMS-Mikrofala (Spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS) na Spektrometrze Masowym z Plazmą Wzbudzoną Indukcyjnie PLASMA 40 firmy Perkin Elmer lub



Rys. 1. Mapa lokalizacji złóż węgla brunatnego, z których pobrano próbki do badań (Kasiński i in. 2006; Wagner i in. 2008; uzupełniona)

Fig. 1. Location map of lignite deposits from which samples for testing were collected (Kasiński et al. 2006; Wagner et al. 2008; completed)

ICP-AES-Mikrofala na Spektrometrze Emisyjnym z Plazmą Wzbudzoną Indukcyjnie typu OPTIMA 7300 DV firmy Perkin Elmer,

- zawartości Be, Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb i Pb w popiołach po spaleniu węgla metodą Aqua Regia – ICP-OES (optycznej spektroskopii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-OES) i ICP-MS (spektrometria mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie ICP-MS).

W prezentowanej pracy skupiono się na badaniu zawartości wybranych pierwiastków o działaniu toksycznym. Analizowano udział tych elementów zarówno w próbkach węgla brunatnego, jak i popiołach tego surowca uzyskanych metodą powolnego spalania.

2. Zawartość pierwiastków toksycznych w węglu i jego popiołach

2.1. Pierwiastki toksyczne w każdym stężeniu

Należy zaznaczyć, że aktualnie nie ma jeszcze opracowanych norm określających dopuszczalną zawartość pierwiastków szkodliwych w węglu. Kierując się propozycjami Wagnera (2001) i Bielowicz (2012) można jedynie opierać się na porównywaniu oznaczonej zawartości z dopuszczalnymi dziennymi dawkami dla ludzi (Kabata-Pendias, Pendias 1999) i dopuszczalnej zawartości tych pierwiastków w glebach (Rozporządzenie... 2002a), w wodach (Rozporządzenie... 1991) i środowisku pracy (Rozporządzenie... 2002b). Dopuszczalne zawartości podane w literaturze i zakres zmienności wybranych pierwiastków toksycznych w węglu i jego popiele w poszczególnych złożach węgla brunatnego został zamieszczony w tabeli 1.

Jednym z bardziej szkodliwych pierwiastków dla człowieka jest **ołów (Pb)**. Ołów ma także niski współczynnik lotności przez co akumuluje się w popiele. Według Rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Społecznej (Rozporządzenie... 2002b) jego najwyższe dopuszczalne stężenie wynosi 0,05 mg/m³. Średnia jego zawartość kłarkowa w węglu brunatnym to 7 ppm (Ketriz, Yudovich 2009), natomiast dopuszczalne stężenie w glebach to 100 ppm. Maksymalna zawartość ołowiu w odpadach przemysłowych stosowanych w rolnictwie to 100 ppm (Wagner 2001). Badany węgiel charakteryzuje się zawartością ołowiu, w granicach 0,7–26,2 ppm (tab. 2). Jednocześnie zmienność jego stężenia jest bardzo silna. Badania statystyczne wyraźnie jednak wskazują, że w badanych próbkach zawartość tego składnika występuje głównie w przedziale 0–3 ppm (rys. 2). Najwyższą średnią zawartość ołowiu w węglu zanotowano w złożu Turów. W popiołach badanych próbek ołów zmienia się w zakresie 1,2–130 ppm, ze średnią zawartością równą 17 ppm. Rozkład zawartości ołowiu w popiele cechuje się przy tym silną zmiennością (rys. 3). Najwyższe średnie stężenie ołowiu w popiołach stwierdzono w złożu Turów.

Kadm (Cd) jest genetycznie związany z ołowiem i podobnie jak on jest silnie toksyczny. Jednocześnie jest pierwiastkiem kumulującym się w biolitach i organizmie człowieka, przy tym mało ruchliwym i wykazującym podatność do połączeń z siarką oraz działanie toksyczne

przy koncentracji powyżej 20 ppm. Stężenie kadmu w analizowanych próbkach wynosi od 0,1 ppm do 55,8 ppm z jednoczesną bardzo silną zmiennością (tab. 2). Najczęściej obserwowane są zawartości kadmu poniżej 2 ppm. Jedynie kilka pojedynczych próbek zawierało ponad 10 ppm kadmu. Kadm cechuje się średnią lotnością, co wskazuje, że nie koncentruje się w dużym stopniu w popiele. W badanych popiołach jego stężenia są na poziomie od 0,01 do 0,89 ppm (tab. 3) (Bielowicz 2012). Większość zbadanych popiołów charakteryzowała się zawartością kadmu w przedziale 0,0–0,2 ppm (rys. 3).

Rtęć (Hg) jest bardzo toksycznym pierwiastkiem chemicznym, o silnej aktywności chemicznej i biologicznej oraz zmiennej postaci występowania. Mimo, że w środowisku rtęć występuje w ilościach śladowych, jej duża aktywność geochemiczna i biochemiczna sprawia, że stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Pierwiastek ten ulega silnej kumulacji w węglu, co w konsekwencji prowadzi do jego emisji w trakcie spalania paliwa. Jego zawartość karkowa w węglu brunatnym wynosi 0,1 ppm (Ketris, Yudovich 2009). Węgiel wyróżnia się zawartością rtęci w zakresie 0,02 ppm do 2,60 ppm (tab. 2) (Bielowicz 2012). Większość badanych próbek zawiera od 0,0 do 2,0 ppm tego składnika (rys. 2), a najwyższą średnią koncentrację w profilu zanotowano w złożu Adamów – 2,12 ppm (tab. 1). W badaniach Bojakowskiej i Sokołowskiej (2001) zawartość rtęci w węglu brunatnym waha się w granicach 80–1030 ppb, z najwyższymi zawartościami w złożach Bełchatów i Adamów. Rtęć wykazuje bardzo dużą tendencję do ulatniania się podczas spalania przez co nie badano rtęci w popiołach.

Beryl (Be) jest pierwiastkiem silnie toksycznym, a zatrucia nim występują już przy niewielkich jego dawkach. Substancja ta pod względem zagrożeń dla zdrowia lub życia została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 roku. Działa bardzo toksycznie w przypadku narażenia drogą wziewną i toksycznie w wypadku spożycia, może być także przyczyną raka w następstwie narażenia drogą oddechową. Jego średnia zawartość w węglu brunatnym wynosi 1,2 ppm (Ketris, Yudovich 2009). Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla berylu i jego związków została ustalona na poziomie 0,001 mg/m³ (Rozporządzenie... 2002b). W badanych popiołach zawartość berylu wahała się od 0,2 ppm do 9,3 ppm (tab. 3) przy bardzo dużej zmienności. Najwyższe koncentracje berylu stwierdzono w popiołach węgla ze złoża Turów (tab. 1).

Pomimo, że **arsen (As)** jest jednym z mikroelementów, jego nadmiar powoduje niezwykle silne zatrucia i wszystkie jego związki są rakotwórcze. Najwyższe dopuszczalne jego stężenie w środowisku pracy wynosi 0,01 mg/m³ (Rozporządzenie... 2002b). W badanych próbkach ilość ta zmienia się od 1,2 ppm do 19,7 ppm przy wysokim współczynniku zmienności (tab. 2, rys. 2). Oznacza to, że nie jest przekroczona dopuszczalna norma dla gleb, wyznaczona na poziomie 20 ppm. W popiołach stężenie tego składnika jest jeszcze wyższe i wynosi od 1,2 ppm do 130 ppm przy jednoczesnej bardzo silnej zmienności (tab. 3, rys. 2). Jednak najczęściej obserwowane w popiołach są zawartości arsenu do 10 ppm. Największe stężenie arsenu w węglu jak i jego popiele zostało zmierzone w złożu Babina.

TABELA 1

Zestawienie wyników oznaczeń pierwiastków szkodliwych w węglu brunatnym i popiele [ppm]

TABLE 1

Harmful elements in lignite and coal ash [ppm]

Pierwiastek	Mn	As	Zn	Se	Hg	Cd	Pb	Sb	Cu	Be
Dopuszczalne stężenie w glebach ciężkich w mg/kg (Min. Rol. 2002)	–	20,00	300,00	2,00	2,00	1,50	100,00	–	70,0	10,00
	0,8	0,20	1,00	0,01	0,01	0,10	0,05	–	0,2	1,20
Dopuszczalne stężenie w wodach III klasy czystości w ml/l (Min. Środ. 1991)	–	5–50 mg	150–600 mg	400 µg	43 µg	70 µg	250–500 µg	100 mg	–	–
Toksyczna dawka dzienna dla człowieka (Kabata- Pendias, Pendias, 1999)										
Złoże										
Adamów	węgiel	450,01	12,28	<3,0	2,12	0,07	2,78	0,15	6,86	–
	popiół	4 996,67	22,53	13,03	–	0,02	3,03	0,47	64,87	0,70
Belchatów	węgiel	40,01	20,23	<3,0	1,98	0,37	12,35	0,16	17,46	–
	popiół	229,00	14,15	24,80	8,65	0,58	30,85	0,36	85,10	3,25
Drzewce	węgiel	440,29	2,92	25,18	1,85	0,09	2,66	0,11	8,11	–
	popiół	3 060,00	4,87	22,87	3,3	0,02	3,84	0,28	43,63	0,93
Gubin	węgiel	87,17	5,89	29,54	<3,0	0,97	6,69	0,26	27,82	–
	popiół	487,50	12,55	45,93	1,28	–	8,46	0,54	52,35	1,60
Józwin	węgiel	503,16	4,63	20,77	<3,0	1,06	3,40	0,22	6,70	–
	popiół	2 933,94	14,99	16,89	3,55	–	6,26	0,28	56,88	0,77
Lubstów	węgiel	540,84	4,69	16,91	<3,0	0,90	3,08	0,10	17,65	–
	popiół	4 700,00	21,07	17,23	4,3	–	1,44	0,19	134,37	1,73
Babina	węgiel	6,48	19,72	41,19	<3,0	1,21	13,51	0,13	21,12	–
	popiół	41,00	27,80	83,20	1,5	–	32,40	1,33	74,90	2,90
Ościłowo	węgiel	350,00	2,59	17,58	<3,0	1,25	1,54	0,15	5,52	–
	popiół	1 260,00	12,40	82,90	2,1	–	6,04	0,14	26,70	0,60
Sieniawa XIX siodło	węgiel	56,14	4,15	5,39	<3,0	0,09	3,46	0,04	37,16	–
	popiół	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Szczerców	węgiel	113,82	7,57	51,00	<3,0	1,10	14,06	0,13	9,91	–
	popiół	405,67	13,63	110,50	4,57	–	27,23	0,20	31,27	3,23
Turów	węgiel	27,84	4,81	15,58	<3,0	0,77	15,21	0,11	20,56	–
	popiół	320,50	11,90	19,65	1,9	–	39,64	0,68	146,0	8,75
Władysławów	węgiel	239,86	2,01	13,07	<3,0	1,15	3,06	0,10	7,21	–
	popiół	799,33	2,87	18,60	2,3	–	4,68	0,22	16,54	0,50

Według Bielowicz 2012, uzupełnione

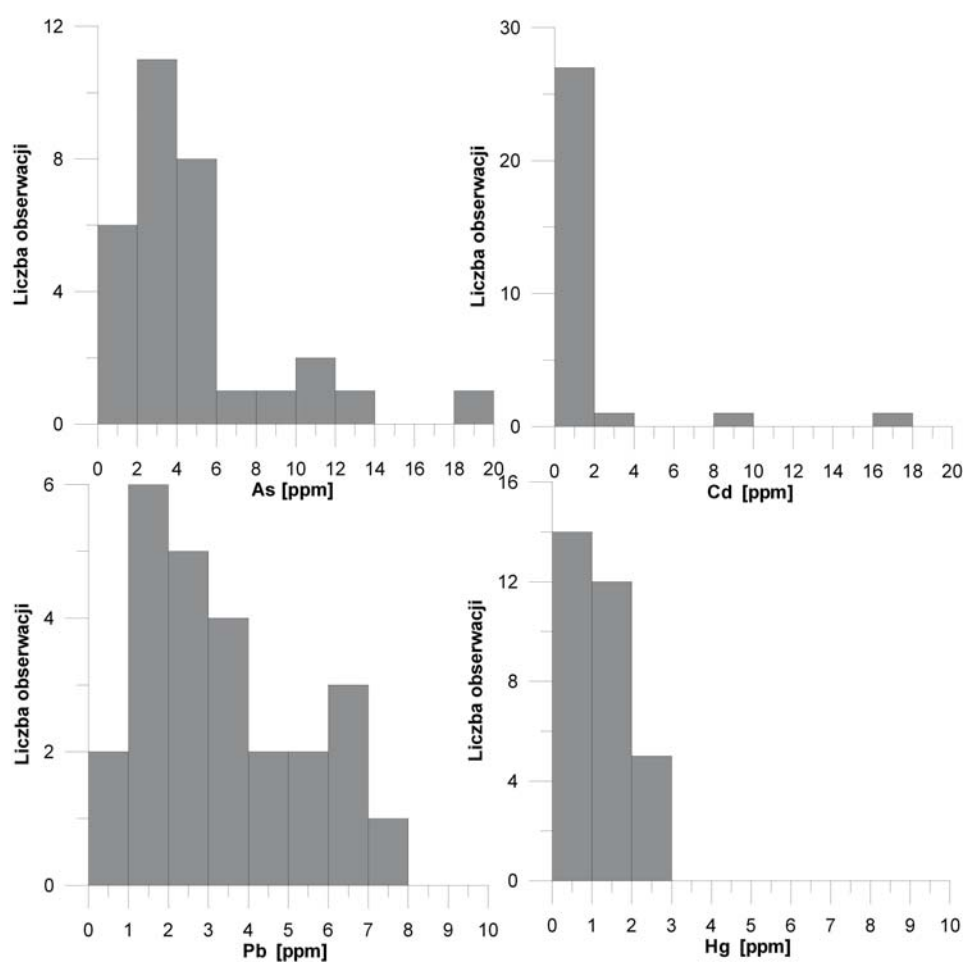
TABELA 2

Podstawowe statystyki zawartości pierwiastków toksycznych w każdym stężeniu w węglu brunatnym

TABLE 2

Toxic elements at each concentration in lignite

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	Skośność
Cd ppm	3,17	0,10	17,76	10,35	326,81	4,77
Hg ppm	1,18	0,02	2,60	0,76	64,68	0,05
As ppm	4,79	1,20	19,72	3,96	82,77	2,28
Pb ppm	6,27	0,70	26,22	6,62	105,62	1,66



Rys. 2. Zawartość kadmu (Cd), rtęci (Hg), ołowiu (Pb) i arsenu (As) w węglu brunatnym

Fig. 2. Cadmium (Cd), mercury (Hg), lead (Pb) and arsenic (As) content in lignite

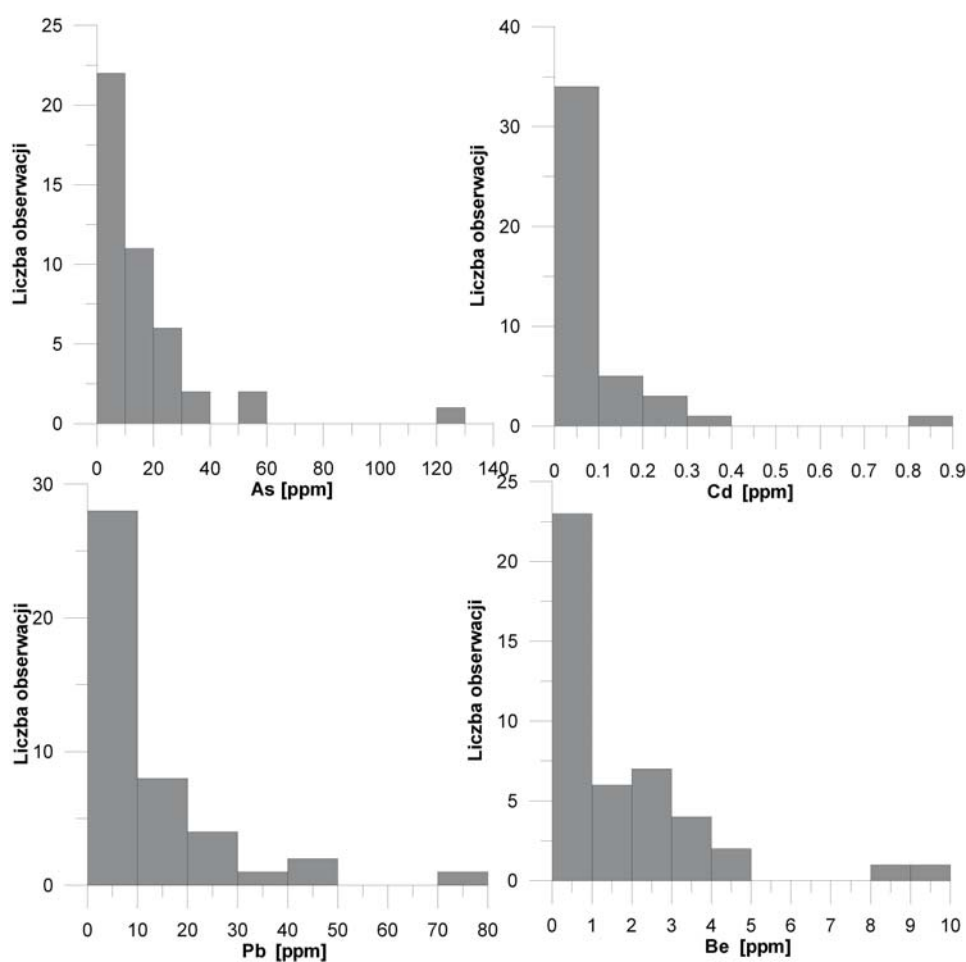
TABELA 3

Podstawowe statystyki zawartości pierwiastków toksycznych w każdym stężeniu w popiole węgla brunatnego

TABLE 3

Toxic elements at each concentration in coal ash

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	Skośność
Cd ppm	0,10	0,01	0,89	0,15	156,06	3,94
Be ppm	1,83	0,20	9,30	1,96	106,86	2,24
As ppm	16,98	1,20	130,00	21,58	127,06	3,71
Pb ppm	11,21	0,60	76,60	15,38	137,22	2,42



Rys. 3. Zawartość kadmu (Cd), berylu (Be), ołowiu (Pb) i arsenu (As) w popiołach węgla brunatnego

Fig. 3. Cadmium (Cd), beryllium (Be), lead (Pb) and arsenic (As) in coal ash

2.2. Pierwiastki toksyczne w większym stężeniu

Antymon (Sb) jest pierwiastkiem słabo rozprzestrzenionym i jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi od 0,2 do 0,5 ppm. Jego toksyczne działanie polega na tym, że ulega kumulacji głównie w nerkach, włosach, wątrobie i tarczycy. W naturze antymon często występuje w pokładach węgla, zwłaszcza węgla brunatnego, gdzie jego stężenie osiąga wartości nawet do 30 µg/g, a w jego popiołach do 100 µg/g. W badanych próbkach zawartość antymonu jest niska i utrzymuje się na poziomie 0,03–0,41 ppm (tab. 4). Także w popiołach jego zawartość nie przekracza 1,6 ppm (tab. 5).

Cynk (Zn) i **selen (Se)** należą do mikropierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, ale toksycznych w większych ilościach. Klark cynku w skorupie ziemskiej wynosi 40 ppm, a selenu 90 ppb. Zawartość klarkowa cynku w węglu brunatnym wynosi 18 ppm (Ketris, Yudovich 2009). Zawartość cynku w badanych próbkach węgla zmienia się od 4,01 ppm do 61,9 ppm (tab. 4), będąc znacznie poniżej dopuszczalnych wartości w glebach. W popiołach zawartość ta waha się od 2,2 ppm do 192 ppm i w żadnym przypadku nie przekracza dopuszczalnej normy dla gleb ustalonej na poziomie 300 ppm. Klark selenu w węglu brunatnym wynosi 1 ppm (Ketris, Yudovich 2009). Zawartość tego pierwiastka w badanym węglu wynosi poniżej 3 ppm, a w popiołach waha się od 0,5 ppm do 15,5 ppm, gdzie w niektórych próbkach przekroczone są normy dla gleb.

Miedź (Cu) w nadmiernych ilościach może wywoływać u ludzi zaburzenia psychiki, uszkodzenia nerek, a także nadciśnienie tętnicze, ale jest jednocześnie niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Jej klark w skorupie ziemskiej wynosi 0,01% i nie tworzy w węglu większych nagromadzeń. Zawartość miedzi w nim nie przekracza na ogół 20 ppm. W badanych próbkach węgla stężenie miedzi waha się od 2,05 ppm do 71,50 ppm (tab. 4). Dopuszczalne stężenie dla gleb (70 ppm) jest przekroczone tylko w jednej próbce z Sieniawy. W popiołach udział miedzi jest znacznie wyższy – od 6,41 do 272 ppm (tab. 5), przy znacznych przekroczeniach dopuszczalnych stężeń.

Jednym z mikroelementów, który jest toksyczny w dużych dawkach jest **mangan (Mn)**, a jego związki są niebezpieczne dla ośrodkowego układu nerwowego oraz działają silnie drażniąco i zapalnie na narządy oddechowe. W skorupie ziemskiej występuje on w ilości 0,1%.

TABELA 4

Podstawowe statystyki zawartości pierwiastków toksycznych w większym stężeniu w węglu brunatnym

TABLE 4

Toxic elements at higher concentration in lignite

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	Skośność
Sb ppm	0,14	0,03	0,41	0,08	56,93	1,56
Zn ppm	22,01	4,01	61,90	15,24	69,24	1,42
Cu ppm	15,96	2,05	71,50	16,78	105,13	2,22
Mn ppm	253,98	6,48	611,43	203,75	80,22	0,28

TABELA 5

Podstawowe statystyki zawartości pierwiastków toksycznych w większym stężeniu w popiołach węgla brunatnego

TABLE 5

Toxic elements at higher concentration in coal ash

Pierwiastek	Średnia	Minimum	Maksimum	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	Skośność
Sb ppm	0,42	0,03	1,59	0,32	75,73	1,98
Zn ppm	33,18	2,20	192,00	42,77	128,88	2,04
Se ppm	3,53	0,50	15,50	3,39	95,93	2,11
Cu ppm	65,72	6,41	272,00	57,99	88,23	2,03

Próbki węgla brunatnego zawierają od 6,48 ppm do 611,42 ppm (tab. 4) tego pierwiastka. Znaczne koncentracje manganu zanotowano w próbkach popiołu, gdzie wartości te niekiedy przekraczały 0,5% (tab. 5).

Podsumowanie

W węglu brunatnym z polskich złóż występują liczne pierwiastki rzadkie, śladowe i rozproszone, z których część może wywierać niekorzystny wpływ na środowisko naturalne oraz człowieka. Jednak pierwiastki te w większości nie osiągają w analizowanym węglu koncentracji szkodliwych.

Zawartość Hg, Pb, As i Cd w badanym węglu brunatnym jest nieduża, a ich stężenia osiągają maksymalnie: Hg do 2,6 ppm, Pb do 26,22 ppm, As do 19,729 ppm i Cd do 17,76 ppm. Podane koncentracje są bardzo małe w porównaniu do granicznych dopuszczalnych wartości w glebach. Wyjątek stanowi średnia zawartość rtęci w złożu Adamów.

Zawartość innych oznaczonych pierwiastków śladowych (Sb, Zn, Mn i Cu) w badanym węglu jest również nieduża i nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego. Jedynie zawartość selenu i miedzi w badanych popiołach jest wyższa od dopuszczalnej dla gleb.

Zazwyczaj zawartość pierwiastków toksycznych w popiołach jest wyższa w porównaniu z węglem surowym, co świadczy, że składniki te związane są z substancją mineralną węgla. Jednocześnie pierwiastki takie jak Mn, Pb i Cu mają małą lotność, przez co obserwuje się ich koncentrację w popiele po spalaniu węgla. Z drugiej strony Cd i Hg ze względu na swoją wysoką lotność ulatniają się w trakcie spalania wraz ze spalinami i dlatego ich zawartość w popiele jest niższa niż w węglu.

Dziękuję Panu Profesorowi Marianowi Wagnerowi za cenne wskazówki podczas prowadzenia badań i przygotowania artykułu

LITERATURA

- Bielowicz B., 2010a – New technological classification of lignite as a basis for balanced energy management. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 26, z. 2.
- Bielowicz B., 2010b – Wybrane pierwiastki szkodliwe w węglu brunatnym ze złoża Gubin. *Zeszyty Naukowe nr 138, seria Inżynieria Środowiska nr 18*, 92–101, Uniwersytet Zielonogórski.
- Bielowicz B., 2012 – Schemat nowej technologicznej klasyfikacji krajowego węgla brunatnego zgodnej z zasadami międzynarodowymi. Wydawnictwa AGH, Kraków.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 2001 – Rteć w kopalinach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska. *Biuletyn PIG*, 394, 5–54.
- Darbinjan F., 1989 – *Geochemie der Braunkohlen des Lausitzer Kohlenrevier*. Geoprofil 1, Wyd. VEB Geol. Forsch. Und Eurkaund., Freiberg.
- Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A., 2005 – Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 21, z. 1.
- Gmur D., Kwiecińska B., 2002 – Facies analysis of coal seams from the Cracow Sandstone Series of the Upper Silesia Coal Basin, Poland. *International Journal of Coal Geology* 52, 29–44.
- Goldsztejn P., 2007 – Koncentracje wybranych pierwiastków w węglu brunatnym ze złoża Ościslów w rejonie Konina. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Studia i Materiały*, Vol. 118, nr 33, 17–24.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999 – *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN Warszawa.
- Kasiński i in. 2006 – Kasiński J., Mazurek S., Piwocki M., 2006 – Waloryzacja i ranking złóż węgla brunatnego w Polsce. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, t. 187.
- Ketris M.P., Yudin Ya.E., 2009 – Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, 135–148.
- Matl K., Wagner M., 1995 – Analiza występowania pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w ważniejszych krajowych złożach węgla brunatnego. [W:] Strykowski M. – *Eksploatacja selektywna węgla brunatnego i kopalni towarzyszących wraz z uwarunkowaniami techniczno-ekonomicznymi i korzyściami ekologicznymi*. Wyd. CPPGSMiE, Kraków.
- Ostrowska P., 2008 – Kadm – występowanie, źródła zanieczyszczeń, metody recyklingu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 24, z. 3/3.
- Parzenty H., 1989 – Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w profilu pojedynczego pokładu. *Przegląd Górniczy* nr 4, 17–21.
- Perelman A. I., 1979 – *Geochimija*. Izd.W.S. Moskwa.
- PIG Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, 2011
http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/energetyczne/wegiel_brunatny.
- PN-ISO 11760 – 2007 – Klasyfikacja węgla.
- Polityka Energetyczna Polski do 2025 r. Minister Gospodarki i Pracy Zespół do Spraw Polityki Energetycznej, 4 stycznia 2005 r.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 marca 2002 a w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę. *Dz.U.* Nr 37, poz. 344.
- Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 b w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *Dz.U.* Nr 217, poz. 1833.
- Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. *Dz.U.* Nr 116 poz. 503.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 r. w sprawie substancji chemicznych stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia. *Dz.U.* Nr 105 poz. 671.
- Rózkowska A., Ptak B., 1995 – *Atlas geochemiczny złóż węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Suwała W., 2010 – Models of Coal Industry in Poland. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 26, z. 3.

- Świąch F., Kwiecińska B., 2003 – Heavy metal concentrations in bituminous coal from the “Janina” coal-mine. Libiąż, USCB Poland. Mineralogia Polonica, 34(1), 69–76.
- Wagner M., 2001 – Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach. [W:] Stryżewski M. – Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania. Wyd. Katedra Górnictwa Odkrywkowego AGH, Kraków.
- Wagner i in. 2008 – Wagner M., Lipiarski I., Misiak J., 2008 – Atlas petrograficzny twardego węgla brunatnego i węgla kamiennego z obszaru Polski. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- Wagner M., Matl K., 1996 – Udział pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w węglu i popiele pokładu lużyckiego (II). [W:] Matl K., Twardowski K. (red.) – Rozkład własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego z uwzględnieniem domieszek szkodliwych dla środowiska w południowo-zachodniej części Niżu Polskiego (pokład lużycki II). Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.
- Zarebska K., Pernak-Miśko K., 2007 – Zgazowanie węgla – perspektywa dla gospodarki wodorowej. Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 23, z. 3.

WYSTĘPOWANIE WYBRANYCH PIERWIASTKÓW SZKODLIWYCH W POLSKIM WĘGLU BRUNATNYM

Słowa kluczowe

Węgiel brunatny, pierwiastki toksyczne, ołów, kadm, rtęć, arsen

Streszczenie

W węglu brunatnym z polskich złóż występują liczne pierwiastki rzadkie, śladowe i rozproszone, z których część może wywierać niekorzystny wpływ na środowisko naturalne oraz człowieka. Jednak pierwiastki te w większości nie osiągają koncentracji szkodliwych w analizowanym węglu. W pracy zbadano zawartości wybranych pierwiastków szkodliwych w każdym stężeniu i pierwiastków szkodliwych w większym stężeniu. Analizowano udział tych elementów zarówno w próbkach węgla brunatnego, jak i popiołach tego surowca uzyskanych metodą powolnego spalania.

Do pierwiastków toksycznych w każdym stężeniu zaliczono Pb, Hg, Cd, Be, As, a w większym stężeniu: Zn, Se, Sb, Cu, Mn. Pierwiastki śladowe oznaczano metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA), ICPMS-Mikrofala i ICP-OES. Ze względu na brak norm określających dopuszczalną zawartość pierwiastków szkodliwych w węglu brunatnym oparto się na porównywaniu oznaczonej zawartości z dopuszczalnymi dziennymi dawkami dla ludzi i dopuszczalnej zawartości tych pierwiastków w glebach oraz w wodach.

Zawartość Hg, Pb, As i Cd w badanym węglu brunatnym jest nieduża, a ich stężenia osiągają maksymalnie: Hg do 2,6 ppm, Pb do 26,22 ppm, As do 19,72 ppm i Cd do 17,76 ppm. Podane koncentracje są bardzo małe w porównaniu do granicznych dopuszczalnych wartości w glebach. Wyjątek stanowi średnia zawartość rtęci w złożu Adamów. Zawartość pierwiastków toksycznych w popiołach jest wyższa w porównaniu z węglem surowym, co świadczy, że składniki te związane są z substancją mineralną węgla.

Zawartość innych oznaczonych pierwiastków śladowych (Sb, Zn, Mn i Cu) w badanym węglu jest również nieduża i nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego.

Jednocześnie pierwiastki takie jak Mn, Pb i Cu mają małą lotność, przez co obserwuje się ich koncentrację w popiele po spalaniu węgla. Z drugiej strony takie pierwiastki jak Cd i Hg ze względu na swoją wysoką lotność ulatniają się w trakcie spalania wraz ze spalinami i dlatego ich zawartość w popiele jest niższa niż w węglu.

SELECTED HARMFUL ELEMENTS IN POLISH LIGNITE

Key words

Lignite, toxic elements, lead, cadmium, mercury and arsenic

Abstract

Lignite from Polish deposits includes numerous rare elements, trace elements and dispersed elements, some of which may have a negative impact on the environment and human health. However, these elements usually do not reach harmful concentration within analyzed coal. This study examined the content of selected elements harmful at each concentration, and elements harmful at higher concentrations. The analysis included the samples of lignite and ash produced during the combustion of coal.

Elements toxic at each concentration included: Pb, Hg, Cd, Be and As, while elements toxic at higher concentrations were: Zn, Se, Sb, Cu and Mn.

Trace elements were determined through the use of instrumental neutron activation analysis (INAA), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Due to the lack of standards defining the permissible content of harmful elements in lignite, the examination was based on a comparison of the observed content with acceptable daily intake for humans and maximum permissible levels of these elements in soils and waters.

Within the tested lignite, Hg, Pb, As and Cd content is low, while their concentration reaches a maximum of up to 2.6 ppm Hg, 26.22 ppm Pb, 19.72 ppm As and 17.76 ppm Cd.

These concentrations are very small compared to the maximum permissible levels in soils. The exception is the average mercury content in the "Adamów" lignite deposit.

The content of toxic elements in ash is higher than in the raw coal, suggesting that they are related to the mineral matter of coal. At the same time elements like Mn, Pb and Cu have low volatility, which is responsible for their concentration in the ash after combustion of coal. On the other hand, elements like Cd and Hg evaporate during combustion together with flue gas due to their high volatility, and therefore their content in ash is lower than their content in coal. The content of other trace elements (Sb, Zn, Mn and Cu) is also low in lignite and does not pose a threat to the environment.

