



TADEUSZ DZIOK*, ANDRZEJ STRUGAŁA**, ANDRZEJ ROZWADOWSKI***,
MARIUSZ MACHERZYŃSKI***, STANISŁAW ZIOMBER****

Rtęć w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych

Wprowadzenie

Rtęć występuje dość powszechnie w węglu brunatnym, jak i kamiennym (Bielowicz 2013; Bojakowska i Sokołowska 2001; Chmielniak i in. 2012; Michalska i Białecka 2012; Kłojzy–Karczmarczyk i Mazurek 2013; Okońska i in. 2013; Olkuski 2007), przy czym może ona być powiązana zarówno z substancją organiczną, jak i mineralną węgla (Dai i in 2006; Yudovich i Ketris 2005). Według licznych autorów rtęć obecna w substancji mineralnej związana jest głównie z pirytem (m.in. Diehl i in. 2004; Feng i Hong 1999; Jongwana i Crouch 2012). Spotykane są jednak też węgle, w których znaczne jej ilości związane są z obecnymi w substancji mineralnej węglanami i krzemianami (Yudovich i Ketris 2005; Zheng i in. 2008a, 2008b). Z kolei rtęć obecna w substancji organicznej związana jest głównie z grupami tiolowymi R-SH (Diehl, 2004; Zheng i in. 2008b).

Publikowane w literaturze wyniki dotyczące korelacji między zawartością substancji mineralnej (popiołu) w węglu a zawartością w nim rtęci są często sprzeczne. W części prac stwierdzono, że rosnącej zawartości popiołu towarzyszy zwiększona zawartość rtęci (Bukowski i Bureczyk 2008; Zhang i in. 2007). Z kolei wyniki prezentowane w pracach Zheng i in. (2008a, 2008b) wykazują brak takiej zależności. Niejednoznaczne wyniki

* 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

**** Mgr inż., Jastrzębska Spółka Węglowa S.A., Jastrzębie-Zdrój

prezentują też Lopez-Anton i inni (2006). Dokonali oni oceny korelacji pomiędzy zawartością popiołu i rtęci dla wybranych klas ziarnowych dwóch wybranych węgli. W przypadku obu węgli stwierdzono brak korelacji pomiędzy analizowanymi parametrami. W drugim etapie badań dla tych samych wyjściowych węgli dokonano oceny korelacji zawartości popiołu i rtęci w poszczególnych frakcjach uzyskanych na drodze separacji gęstościowej tych węgli. W przypadku jednego z węgli wystąpiła korelacja pomiędzy analizowanymi parametrami, natomiast w przypadku drugiego z węgli korelacji takiej nie stwierdzono.

Przyczyny cytowanych rozbieżności mogą być różne. Przykładowo znaczne dysproporcje w koncentracji rtęci w pokładzie węglowym występować mogą w zależności od miejsca pobrania próbki. W przypadku góry i dołu pokładu obserwuje się często zwiększoną zawartość Hg w porównaniu z jego środkiem. Nie jest to jednak regułą, ponieważ czasem zwiększoną koncentrację rtęci stwierdza się w środku pokładu (Hower i in. 2005a, 2005b; Mastalerz i Drobnik 2005). Zaobserwowano także szczególną tendencję do występowania rtęci w określonej odmianie pirytu, a mianowicie w gruboziarnistym pirycie pochodzenia epigenetycznego (Diehl i in. 2004). Ponadto wtarcenia magmy w pokładzie węglowym mogą powodować podwyższoną zawartość rtęci w węglu wynikającą z jej powiązania z krzemianami (Zheng i in. 2008a, 2008b). Oprócz rtęci powiązanej z pirytem, krzemianami i węglanami, analiza zawartych w pracy (Wichliński i in. 2011) rentgenogramów potwierdza także obecność następujących związków rtęci: HgO, HgO₂, Hg₃(SO₄)O₂, Hg₂SO₄ i HgCl₂. Należy też zwrócić uwagę, że pokładom węgla często towarzyszą bogate w rtęć warstwy skalne. Takim przykładem może być warstwa bentonitu o zawartości rtęci sięgającej 1270 µg/kg (Goodarzi i Goodarzi 2004).

Różnorodność występujących w substancji mineralnej form rtęci może być przyczyną stwierdzanego przez niektórych autorów braku istotnej korelacji pomiędzy zawartością rtęci a takimi parametrami jak zawartość popiołu, siarki całkowitej (np. Zhang i in. 2009), pirytu (Iwashita i in. 2004) czy przynależnością litostratygraficzną pokładów węglowych (Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek 2013).

Reasumując, w świetle cytowanych w literaturze wyników badań można postawić hipotezę, że choć sposób występowania rtęci w substancji mineralnej węgla może być różnorodny, to jednak dominuje rtęć związana z pirytem. Aby zweryfikować tę hipotezę, badaniom poddano dość liczną populację próbek odpadów z procesu wzbogacania krajowych węgli kamiennych. Szczególną uwagę poświęcono ocenie korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością poszczególnych form siarki.

Uzyskane informacje na temat występowania rtęci w odpadach z procesu wzbogacania węgla posiadają aspekt zarówno poznawczy (charakterystyka odpadów pod kątem zawartości w nich rtęci), jak też aplikacyjny – możliwość optymalizacji procesów usuwania rtęci z węgla (Mastalerz i Drobnik 2005; Ohki i in. 2008; Strezov i in. 2010) czy wyboru sposobu zagospodarowania odpadów górniczych (Ylimaz 2011).

1. Cel i zakres badań

Głównym celem badań była identyfikacja sposobu powiązania rtęci z substancją mineralną węgla kamiennego. W tym celu zbadano odpady pochodzące z procesu wzbogacania węgla kamiennego, charakteryzujące się wysoką zawartością substancji mineralnej. Na podstawie uzyskanych wyników dokonano oceny korelacji pomiędzy zawartością rtęci w badanych odpadach a zawartością w nich:

- ◆ popiołu i substancji mineralnej,
- ◆ poszczególnych form siarki (siarka: pirytowa, siarczanowa i całkowita).

2. Metodyka badań

2.1. Badany materiał

Analizie poddano odpady z procesu wzbogacania węgla kamiennego. Były to odpady pobrane w sześciu kopalniach, pochodzące z różnych operacji wzbogacania węgla: w cieczach ciężkich, osadzarkach i flotacji. Ogólną charakterystykę badanych próbek odpadów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka badanych odpadów z procesu wzbogacania węgla

Table 1. Basic characteristics of examined waste products from coal processing plants

Lp.	Kopalnia	Operacja wzbogacania	W_{ex}^r [%]	W^a [%]	A^a [%]	S_t^d [%]
1.	A	Ciecze ciężkie	0,5	0,9	79,4	0,26
2.		Osadzarki	2,1	0,8	81,5	0,22
3.		Flotacja	19,8	1,0	71,7	0,51
4.	B	Osadzarki	0,0	1,2	88,3	0,18
5.	C	Ciecze ciężkie	0,0	0,9	83,8	0,12
6.		Osadzarki	1,4	0,9	86,1	0,13
7.	D	Osadzarki	2,4	1,0	86,0	0,15
8.		Flotacja	19,7	1,5	68,4	0,25
9.	E	Ciecze ciężkie	0,0	1,8	77,8	1,06
10.		Osadzarki	3,7	1,7	79,2	0,34
11.		Flotacja	19,1	1,9	73,1	0,25
12.	F	Ciecze ciężkie	0,7	0,9	72,6	0,16
13.		Osadzarki	2,5	0,8	79,7	0,29
14.		Flotacja	18,2	1,0	65,8	0,28

2.2. Metodyka badań i analiz

W badanych próbkach odpadów oznaczono zawartość rtęci, siarki całkowitej oraz poszczególnych jej form za pomocą metod podanych w tabeli 2.

Tabela 2. Metodyka oznaczenia zawartości rtęci, siarki oraz poszczególnych jej form

Table 2. Methods of examining mercury and particular forms of sulfur content

Lp.	Parametr	Symbol	Sposób oznaczenia
1.	Rtęć całkowita	Hg _t ^a	Analizator rtęci MA-2
2.	Siarka całkowita	S _t ^a	wg PN-ISO 351:1999
3.	Siarka pirytowa	S _p ^a	wg PN-G-04582:1997P
4.	Siarka siarczanowa	S _{SO₄} ^a	wg PN-G-04582:1997P
5.	Siarka organiczna*	S _o ^a	wg PN-G-04582:1997P

* Wyliczona jako różnica pomiędzy siarką całkowitą a sumą siarki pirytowej i siarczanowej

Pomiaru zawartości rtęci w badanych próbkach odpadów dokonano za pomocą analizatora rtęci MA-2 japońskiej firmy Nippon Instruments Corporation. Działanie tego aparatu oparte jest na metodzie Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej z techniką zimnych par (CVAAS). Dno ceramicznej łódeczki pokrywa się mieszaniną węgla sodu i wodorotlenku wapnia (dodatek M), a następnie odważa się do niej 50 mg węgla. Całość ponownie przysypuje się niewielką warstwą dodatku M, a następnie pokrywa cienką warstwą aktywowanego tlenku glinu (dodatek B). Tak przygotowaną łódeczkę wprowadza się do rury ceramicznej i umieszcza w strefie grzewczej. W wyniku ogrzewania do temperatury 800°C próbka ulega termicznemu rozkładowi a uwolniona rtęć zostaje zredukowana w piecu katalitycznym do formy Hg⁰. Powstałe pary celem ograniczenia wpływu zanieczyszczeń przepuszczane są przez płuczkę z buforowym roztworem fosforanowym. Po oczyszczeniu pary kierowane są na złotą pułapkę (cząstki diatomitu powlekane złotem), gdzie gromadzi się rtęć. Następnie złoty amalgamator ogrzewany jest do temperatury 625°C celem uwolnienia rtęci, a uwolniona rtęć przepuszczana jest przez komorę pomiarową, w której absorbuje ona promieniowanie o długości fali 253,7 nm. Ilość pochłoniętego promieniowania jest proporcjonalna do ilości rtęci uwolnionej z amalgamatora.

Ponadto na potrzeby dalszych analiz określono zawartość substancji mineralnej w badanych odpadach, wykorzystując empiryczny wzór zaczerpnięty z pracy (Strugała 2006).

$$M^d = 1,113 \cdot A^d + 0,34 \cdot S_p^d \quad (1)$$

- ↪ M^d – zawartość substancji mineralnej w stanie suchym [%],
 A^d – zawartość popiołu w stanie suchym [%],
 S_p^d – zawartość siarki pirytowej w stanie suchym [%].

Kolejnym krokiem była ocena statystyczna zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością: popiołu, substancji mineralnej, siarki całkowitej, siarki pirytowej i siarki siarczanowej. Wykorzystano metodę analizy regresji, a istotność uzyskanych współczynników determinacji zweryfikowano przy pomocy testu F-Snedecora na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Z uwagi na specyfikę badanych próbek pominięto ocenę korelacji zawartości rtęci z zawartością siarki organicznej (spośród 14 analizowanych próbek w 11 z nich nie stwierdzono obecności siarki organicznej).

Dla potrzeb interpretacji tak uzyskanych wyników przebadano również surowe węgle (wyjściowy urobek węglowy). Analizy i badania przeprowadzono zgodnie z podaną w tabeli 2 metodyką.

3. Wyniki badań i analiz

3.1. Zawartość rtęci w próbkach badanych węgla surowych oraz odpadów z procesów ich wzbogacania

W tabeli 3 przedstawiono wyniki oznaczenia zawartości rtęci, siarki całkowitej i poszczególnych jej form oraz zawartości substancji mineralnej w badanych odpadach z procesu

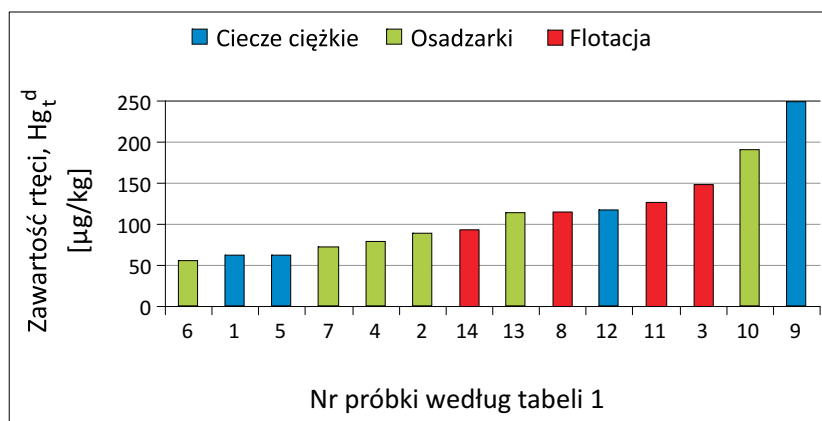
Tabela 3. Wyniki oznaczeń zawartość rtęci i różnych form siarki oraz obliczone zawartości substancji mineralnej w badanych próbkach

Table 3. Content of mercury and particular forms of sulfur as well as calculated values of mineral matter content in examined samples

Lp.	Kopalnia	Hg _t ^d [μg/kg]	S _t ^d [%]	S _p ^d [%]	S _{SO4} ^d [%]	S _o ^d [%]	M ^d [%]
1.	A	62	0,26	0,24	0,02	0,00	89,2
2.		88	0,22	0,20	0,02	0,00	91,6
3.		148	0,51	0,48	0,02	0,00	80,7
4.	B	79	0,18	0,17	0,01	0,00	99,6
5.	C	62	0,12	0,10	0,02	0,00	94,2
6.		55	0,13	0,11	0,02	0,00	96,8
7.	D	71	0,15	0,14	0,01	0,00	96,8
8.		115	0,25	0,24	0,01	0,00	77,3
9.	E	249	1,06	0,87	0,08	0,11	88,4
10.		190	0,34	0,33	0,01	0,00	89,8
11.		127	0,25	0,21	0,04	0,00	83,0
12.	F	116	0,16	0,15	0,01	0,00	81,6
13.		114	0,29	0,26	0,02	0,01	89,5
14.		93	0,28	0,24	0,01	0,03	74,1

wzbogacania węgla kamiennych. Próbki badanych odpadów charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością rtęci w zakresie od 55 do 249 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (w przeliczeniu na stan suchy). Uzyskane w pracy wyniki korespondują z wynikami otrzymanymi przez innych autorów. Dla porównania w pracy Michalska i Białecka (2012) zawartość rtęci w odpadach z wydobycia i przeróbki węgla kamiennego z Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego osiągała wartość w przedziale od 70 do 270 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Według Bukowski i Burczyk (2008) zawartość rtęci w odpadach z procesu wzbogacania 4 polskich węgla koksowych wynosiła od 173 do 202 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W odpadach z procesu wzbogacania węgla energetycznego w cieczach ciężkich (frakcja o gęstości powyżej 1,8 g/cm^3) zawartość rtęci wynosiła od 37 do 425 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Zajusz-Zubek i Koniecznyński 2014).

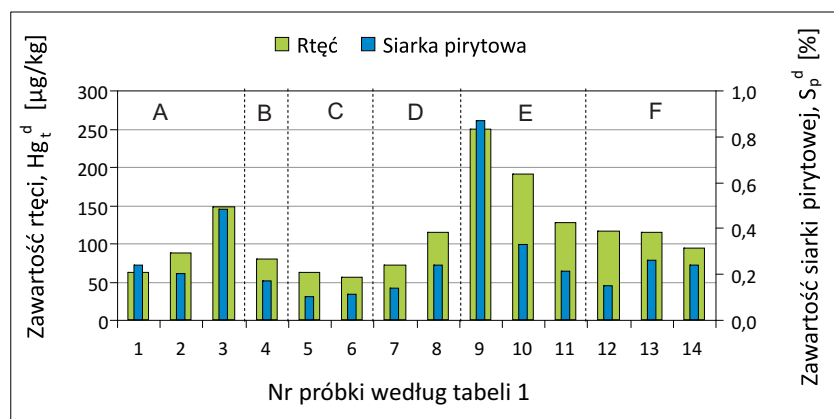
Analizując wpływ różnych operacji wzbogacania na zawartość rtęci w powstających odpadach, nie można sformułować zasadniczych wniosków. Na rysunku 1 uszeregowano odpady w kolejności rosnącej zawartości rtęci. Dla każdego z analizowanych sposobów wzbogacania (ciecze ciężkie, osadzarki i flotacja) stwierdzono przypadki zarówno o niższej jak i wyższej zawartości rtęci. Można jednak stwierdzić, że najbardziej jednorodne pod względem zawartości rtęci są odpady pochodzące z flotacji (najniższa rozpiętość uzyskanych wyników), a najmniej jednorodne odpady z cieczy ciężkich (najwyższa rozpiętość uzyskanych wyników).



Rys. 1. Zawartość rtęci w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennego uporządkowana w kolejności rosnącej

Fig. 1. Mercury content in waste products from hard coal processing plants presented in ascending order

Nie należy jednak nadmiernie uogólniać tych wniosków, ponieważ zawartość rtęci w odpadach może być silnie determinowana przez sposób jej występowania w substancji mineralnej danego węgla, który zależy od natury węgla. Na rysunku 2 przedstawiono zawartość rtęci w odpadach z podziałem na kopalnie, z których one pochodziły. Można zauważyć, że zawartość rtęci w odpadach różni się pomiędzy kopalniami. Odpady z kopalni C charakteryzowały się najniższymi zawartościami rtęci, a w przypadku kopalni E



Rys. 2. Zawartość rtęci i siarki pirytowej w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennych z podziałem na kopalnie (A, B, C, D, E, F)

Fig. 2. Mercury and pyritic sulfur content in waste products from hard coal processing plants in various mines (A, B, C, D, E, F)

najwyższymi. Odpady z pozostałych kopalń odznaczały się zawartością rtęci na względnie zbliżonym poziomie. Zauważyć można także, że w przypadku kopalń C i F zawartość rtęci w odpadach kształtowała się na zbliżonym poziomie, bez względu na zastosowany rodzaj operacji wzbogacania.

Można także zauważyć, iż niższej zawartości rtęci często towarzyszy niższa zawartość siarki pirytowej. Może to świadczyć, iż w odpadach rtęć w znaczących ilościach jest powiązana z pirytem.

W tabeli 4 przedstawiono charakterystykę węgla surowych kierowanych do procesu wzbogacania. Zawartość rtęci w badanych węglach kształtowała się w przedziale od 65 do 115 $\mu g/kg$ (w przeliczeniu na stan suchy). Jest to typowa zawartość rtęci dla węgla

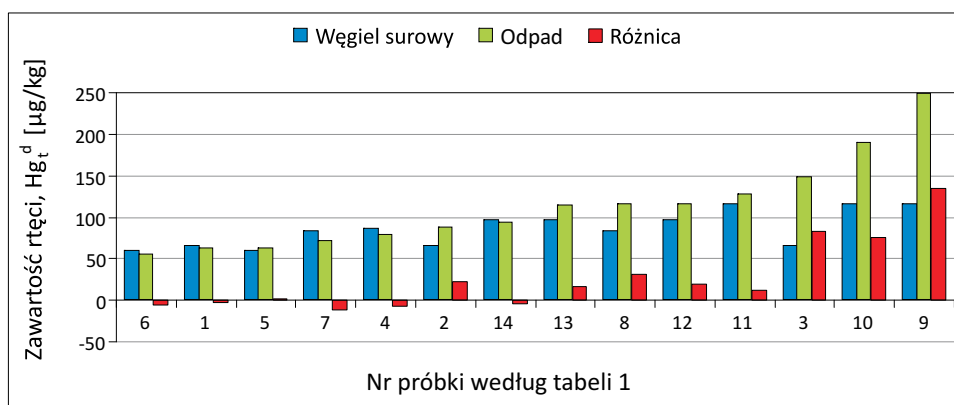
Tabela 4. Ogólna charakterystyka badanych węgla surowych (wyjściowego urobku)

Table 4. Basic characteristics of examined raw coals (ROM coal)

Kopalnia	W_{ex}^r [%]	W_a [%]	A^a [%]	V_{daf} [%]	Hg_t^d [$\mu g/kg$]	S_t^d [%]	S_p^d [%]	S_{SO4}^d [%]	S_o^d [%]
A	5,7	0,7	56,4	26,4	65	0,33	0,20	0,02	0,11
B	0,3	1,4	36,4	35,1	86	0,37	0,24	0,02	0,10
C	5,5	0,8	22,0	20,9	60	0,30	0,11	0,02	0,17
D	4,1	1,4	45,4	40,2	83	0,30	0,19	0,01	0,10
E	3,0	1,7	52,5	33,0	115	0,35	0,16	0,02	0,17
F	4,0	0,7	52,3	30,0	97	0,26	0,17	0,01	0,08

pochodzących z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – od 20 do 132 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Bojakowska i Sokołowska 2001) lub od 30 do 178 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Michalska i Białecka 2012).

Na rysunku 3 porównano zawartość rtęci w surowych węglach z zawartością rtęci w odpadach powstających w procesach wzbogacania tych węgli. W porównaniu z węglem surowym odpady w większości przypadków (9 na 14) posiadały wyższą zawartość rtęci (od 3 do 128%). Dla pozostałych próbek odpadów zaobserwowano nieco niższą zawartość rtęci niż w węglach surowych (od 4 do 14%). Uzyskane wyniki potwierdzają, że w większości przypadków proces wzbogacania pozwala obniżyć zawartość rtęci w węglach. Niemniej jednak w pewnych przypadkach zawartość rtęci we wzbogaconym węglu nie ulega istotnemu obniżeniu. Takie zróżnicowanie jest spowodowane różnymi formami rtęci w jakich może ona występować w węglu. Podobne rezultaty zanotowano w pracy (Toole-O'Neil i in. 1999) prezentującej wyniki badań węgli surowych i koncentratów z procesów ich wzbogacania. W niektórych przypadkach stwierdzono wyższą zawartość rtęci w koncentratów węglowych niż w węglu surowym, co zdaniem tych autorów wynika z faktu, iż w węglach tych znacząca ilość rtęci powiązana była z substancją organiczną. Z kolei w pracy (Mastalerz i Drobnik 2005) stwierdzono znacznie wyższą skuteczność redukcji zawartości rtęci w efekcie wzbogacania węgla o wysokiej zawartości pirytu w porównaniu z węglami o niskiej jego zawartości.



Rys. 3. Porównanie zawartości rtęci w węglach surowych i odpadach z procesów ich wzbogacania

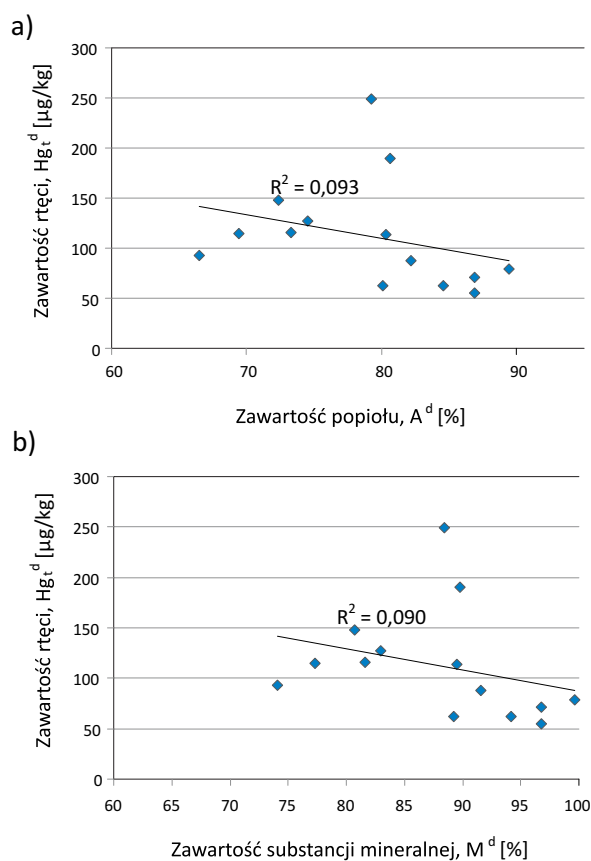
Fig. 3. Comparison of mercury content in raw coals and waste products from coal processing plants

3.2. Analiza występowania rtęci w odpadach

W celu identyfikacji sposobu występowania rtęci w odpadach z procesów wzbogacania węgla oceniono istotność korelacji liniowej zawartości rtęci z zawartością: popiołu, substancji mineralnej, siarki całkowitej, siarki pirytowej oraz siarki siarczanowej. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Współczynniki determinacji linowej (R^2) i wyniki oceny istotności zależności zawartości rtęci od zawartości: popiołu, substancji mineralnej i poszczególnych form siarkiTable 4. Determination coefficients (R^2) and results of significance analysis of relationship between mercury content and contents of ash, mineral matter and particular forms of sulfur

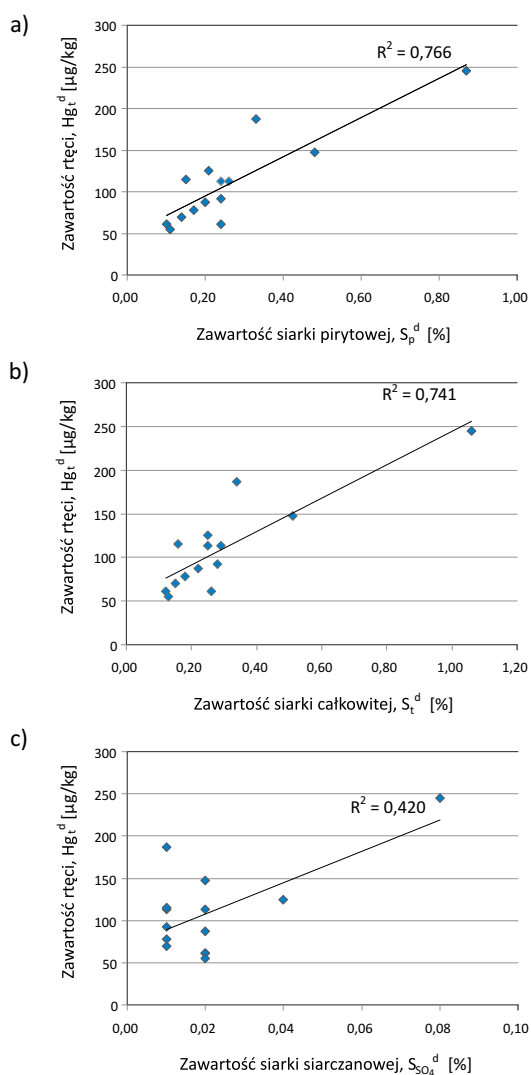
Parametr	R^2	n	F	F_{kr}	Istotność korelacji
A^d	0,093	14	1,23	4,75	<i>nieistotna</i>
M^d	0,090	14	1,19	4,75	<i>nieistotna</i>
S_t^d	0,741	14	34,33	4,75	istotna
S_p^d	0,766	14	39,28	4,75	istotna
$S_{SO_4}^d$	0,420	14	8,76	4,75	istotna



Rys. 4. Korelacja zawartości rtęci z zawartością popiołu (a) i substancji mineralnej (b) w badanych próbkach odpadów

Fig. 4. Correlation between mercury and ash content (a), and between mercury and mineral matter content (b) in examined samples of waste products from hard coal processing

Wyniki analizy wykazały brak istotnej korelacji między zawartością rtęci w badanych odpadach a zawartością popiołu i substancji mineralnej – rysunek 4. Tłumaczyć to można występowaniem rtęci w substancji mineralnej w powiązaniu z różnymi jej składnikami, których udział w tej substancji może być istotnie różny. Ocena statystyczna zależności zawartości rtęci od zawartości siarki i poszczególnych analizowanych jej form wykazała ich istotność w przypadku siarki pirytovej ($R = 0,875$), siarki całkowitej ($R = 0,861$) i siarczanowej ($R = 0,648$) – rysunek 5.



Rys. 5. Korelacja zawartości rtęci z zawartością siarki pirytovej (a), całkowitej (b) i siarczanowej (c) w badanych próbkach odpadów

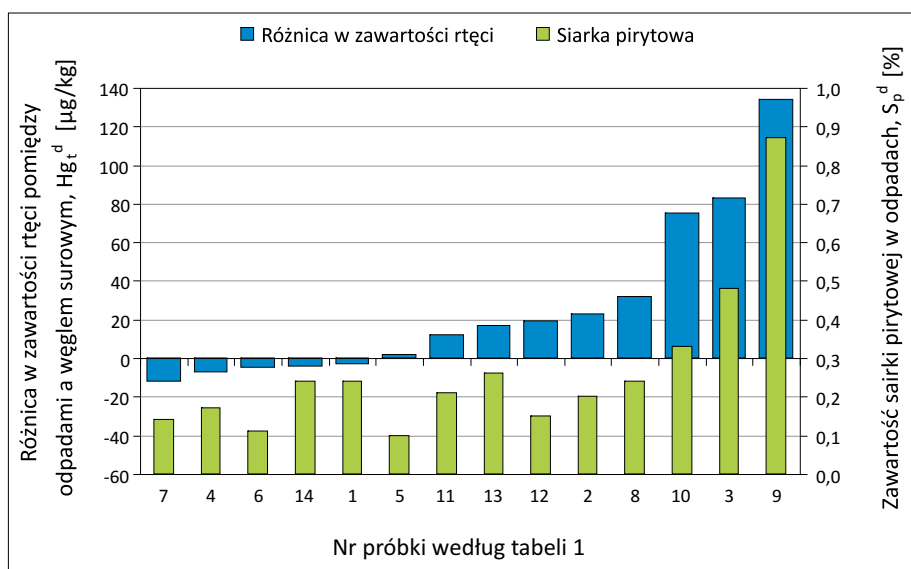
Fig. 5. Correlation between mercury and: pyritic sulfur (a), total sulfur (b) and sulfate sulfur (c) content in examined samples of waste products from hard coal processing plants

Na szczególne podkreślenie zasługuje istotność korelacji pomiędzy zawartością rtęci w badanych próbkach odpadów a zawartością siarki pirytovej. Sugeruje to powiązanie rtęci z występowaniem w tych próbkach pirytu. Dość silną korelację zawartości rtęci i zawartości siarki całkowitej można tłumaczyć silną wzajemną korelacją zawartości obu tych form siarki w badanej populacji próbek ($R = 0,984$). Z kolei z uwagi na bardzo niskie zawartości siarki siarczanowej w badanych odpadach (na granicy oznaczalności), tej formie siarki nie należy przypisywać nadmiernego znaczenia.

Reasumując, uzyskane wyniki badań i analiz w sposób jednoznaczny wskazują na silne wzajemne powiązanie występujących w substancji mineralnej rtęci oraz pirytu.

3.3. Ocena możliwości redukcji zawartości rtęci w węglu poprzez jego wzbogacanie

Proces wzbogacania pozwala na obniżenie zawartości rtęci w węglach kamiennych, ale jego skuteczność jest determinowana sposobem w jakim rtęć występuje w węglu. Skuteczność obniżenia rtęci w procesie wzbogacania została oszacowana przez autorów artykułu w dość szerokim przedziale od 10 do 89% (Dziok i in. 2014). Wyniki te korespondują z danymi prezentowanymi przez innych autorów, którzy oceniają możliwość usunięcia rtęci w tym procesie w przedziale od 25 do 75% (Pyka i Wierzychowski 2010) lub od 18 do 79% (Zajusz-Zubek i Koniecznyński 2014). Podobne wyniki uzyskano w pracy Aleksa i in. (2007).



Rys. 6. Różnica zawartości rtęci w odpadach i węglach surowych na tle zawartości siarki pirytovej w odpadach

Fig. 6. Difference in mercury content between raw hard coals and waste products of their processing against a background of pyritic sulfur content in waste products

Na podstawie uzyskanych wyników badań i analiz można stwierdzić, że skuteczność redukcji zawartości rtęci w węglu na drodze jego wzbogacania uzależniona jest od zawartości pirytu. Na rysunku 6 przedstawiono różnice zawartości rtęci w odpadach w stosunku do wyjściowych węgli surowych na tle zawartości siarki pirytowej w odpadach. Można zaobserwować, że w przypadku odpadów zawierających znacznie więcej rtęci niż węgle surowe (różnica powyżej 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$), odnotowano w nich równocześnie wysoką zawartość siarki pirytowej (powyżej 0,30% w przeliczeniu na stan suchy). Natomiast w przypadku odpadów zawierających mniej rtęci niż wyjściowe węgle surowe odnotowano w nich relatywnie niską zawartość siarki pirytowej (poniżej 0,25% w przeliczeniu na stan suchy). Można zatem stwierdzić, że dla węgla o wysokiej zawartości pirytu (a konkretnie węgla, dla których odpady ze wzbogacania zawierają powyżej 0,30% siarki pirytowej w przeliczeniu na stan suchy) skuteczność redukcji zawartości rtęci na drodze wzbogacania może być wysoka w przeciwieństwie do pozostałych węgli. Wnioski te korespondują z wynikami pracy (Mastalerz i Drobnik 2005).

Podsumowanie

Badana populacja próbek odpadów z procesu wzbogacania węgla charakteryzowała się zróżnicowaną zawartością rtęci w zakresie od 55 do 249 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (w przeliczeniu na stan suchy), co koresponduje z wynikami prezentowanymi w literaturze. Dla 9 spośród 14 badanych odpadów zawartość rtęci była wyższa niż w wyjściowym węglu surowym; w przypadku pozostałych odpadów była ona nieznacznie niższa.

Analizując różne metody wzbogacania (cieczki ciężkie, osadzarki i flotacja), nie można sformułować wniosków o charakterze ogólnym. Dla każdego z analizowanych rodzajów operacji wzbogacania można znaleźć odpady zarówno o niższej, jak i wyższej zawartości rtęci. Stwierdzono natomiast, że zawartość rtęci w odpadach różni się istotnie w przypadku poszczególnych kopalń. Dla jednej z nich wszystkie odpady charakteryzowały się niskimi zawartościami rtęci, a w przypadku innej bardzo wysokimi. Odpady z pozostałych kopalń posiadały zawartość rtęci na podobnym poziomie. Takie zróżnicowanie zawartości rtęci można tłumaczyć odmienną naturą węgla z tych kopalń.

Wyniki przeprowadzonej oceny statystycznej wykazały występowanie istotnej korelacji pomiędzy zawartością rtęci i siarki pirytowej w odpadach. Na tej podstawie, jak też na podstawie wyników badań innych autorów można wnioskować, że obecna w substancji mineralnej węgla rtęć silnie powiązana jest z występującym w niej pirytem.

Dla badanej populacji próbek nie stwierdzono natomiast występowania istotnej korelacji między zawartością w nich rtęci a zawartością popiołu i substancji mineralnej. Tłumaczyć to można zapewne faktem występowania rtęci w substancji mineralnej w powiązaniu z różnymi jej składnikami, których udział w poszczególnych odpadach może być zróżnicowany.

W przypadku wzbogacania węgla dającego odpady o wysokiej zawartości siarki pirytowej (powyżej 0,30% w przeliczeniu na stan suchy), stwierdzono także znacznie wyższą

zawartość rtęci w odpadach niż w węglu surowym. W takim przypadku należy spodziewać się wysokiej skuteczności redukcji zawartości rtęci we wzbogacanym węglu.

Praca została przygotowana w ramach pracy statutowej AGH nr 11.11.210.213

LITERATURA

- Aleksa i in. 2007 – Aleksa, H., Dyduch, F. i Wiechowski, K. 2007. Chlor i rtęć w węglu i możliwości ich obniżenia metodami przeróbki mechanicznej. *Górnictwo i Geoinżynieria – AGH Journal of Mining And Geoen지니어ing* 31(3/1), s. 35–48.
- Bielowicz, B. 2013. Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskim węglu brunatnym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(3), s. 47–59.
- Bojakowska, I. i Sokołowska, G. 2001. Rtęć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 394, s. 5–54.
- Bukowski, Z. i Burczyk, A. 2008. Oznaczanie rtęci w węglach koksujących. Analiza korelacji. *Konferencja Koksownictwo 2008, Zakopane, 8–10 października 2008.*
- Chmielniak i in. 2012 – Chmielniak, T., Misztal, E., Kmieć, M. i Mazurek, I. 2012. Rtęć w węglach stosowanych w polskim sektorze energetycznym. *Karbo* 2012(3), s. 154–163.
- Dai i in. 2006 – Dai, S., Ren, D., Chou, C.-L., Li, S. i Jiang, Y. 2006. Mineralogy and geochemistry of the No. 6 Coal (Pennsylvanian) in the Junger Coalfield, Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology* 66, s. 253–270.
- Diehl i in. 2004 – Diehl, S.F., Goldhaber, M.B. i 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* 59, s. 193–208.
- Dziok i in. 2014 – Dziok, T., Strugała, A., Rozwadowski, A., Górecki, J. i Ziomber, Z. 2014. Zmiany zawartości rtęci w węglu kamiennym w procesie jego wzbogacania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17(4), s. 277–288.
- Feng, X. i Hong, Y. 1999. Modes of occurrence of mercury in coals from Guizhou, People's Republic of China. *Fuel* 78, s. 1181–1188.
- Goodarzi, F. i Goodarzi, N.N. 2004. Mercury in Western Canadian subbituminous coal – a weighted average study to evaluate potential mercury reduction by selective mining. *International Journal of Coal Geology* 58, s. 251–259.
- Hower i in. 2005a – Hower, J.C., Eble, C.F. i Quick, J.C. 2005. Mercury in Eastern Kentucky coals: Geologic aspects and possible reduction strategies. *International Journal of Coal Geology* 62, s. 223–236.
- Hower i in. 2005b – Hower, J.C., Mastalerz, M., Drobniak, A., Quick, J.C., Eble, C.F. i Zimmerer, M.J. 2005. Mercury content of the Springfield coal, Indiana and Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 63, s. 205–227.
- Iwashita i in. 2004 – Iwashita, A., Tanamachi, S., Nakajima, T., Takanashi, H. i Ohki, A. 2004. Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury. *Fuel* 83, s. 631–638.
- Jongwana, T.J. i Crouch, A.M. 2012. Mercury speciation in South African coal. *Fuel* 94, s. 234–239.
- Klojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2013. Studies of mercury content in selected coal seams of the Upper Silesian Coal Basin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(4), s. 95–106.
- Lopez-Anton i in. 2002 – Lopez-Anton, M.A., Tascon, J.M.D. i Martinez-Tarazona, M.R. 2002. Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases. *Fuel Processing Technology* 77–78, s. 353–358.
- Mastalerz, M. i Drobniak, A. 2005. Vertical variations of mercury in Pennsylvanian coal beds from Indiana. *International Journal of Coal Geology* 62, s. 223–236.

- Michalska, A. i Białecka, B. 2012. Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko – Research Reports Mining and Environment*. 2012(3), s.73–87.
- Ohki i in. 2008 – Ohki, A., Sagayama, K., Tanamachi, S., Iwashita, A., Nakajima, T. i Takanashi, H. 2008. Release behavior of mercury during mild pyrolysis of coals and nitric acid-treated coals. *Powder Technology* 180, s. 30–34.
- Okońska i in. 2013 – Okońska, A., Uruski, Ł., Górecki, J. i Gołas, J. 2013. Metodyka oznaczania zawartości rtęci całkowitej w węglach energetycznych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(2), s. 39–49.
- Olkuski, T. 2007. Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 10(2), s. 603–611
- Pyka, I. i Wierzchowski, K. 2010. Technological conditions of mercury content reduction in hard coal based on the rom coal from several polish collieries. *Archives of Mining Sciences* 55(2), s. 347–369.
- Strezov i in. 2010 – Strezov, V., Evans, T.J., Ziolkowski, A. i Nelson, P.F. 2010. Mode of Occurrence and Thermal Stability of Mercury in Coal. *Energy Fuels* 24, s. 53–57.
- Strugała, A. 2006. *Monografia – Rola czynników surowcowych oraz technologicznych w procesie formowania się porowatej struktury koksu*. Kraków: AGH Uczelniane wydawnictwo naukowo-dydaktyczne, s. 251.
- Toole-O'Neil i in. 1999 – Toole-O'Neil, B., Tewart, S.J., Finkelman, R.B. i Akers, D.J. 1999. Mercury concentration in coal—unraveling the puzzle. *Fuel* 78, s. 47–54.
- Wichliński i in. 2011 – Wichliński, M., Kobylecki, R. i Bis, Z. 2011. Emisja rtęci podczas termicznej obróbki paliw. *Polityka energetyczna – Energy Policy Journal*, 11(2), s.191–202.
- Ylimaz, E. 2011. Advances in reducing large volumes of environmentally harmful mine waste rocks and tailings. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 27(2), s. 89–112.
- Yudovich, Y.E. i Ketris, M.P. 2005. Mercury in coal: a review – Part 1. Geochemistry. *International Journal of Coal Geology* 62, s. 107–134.
- Zajusz-Zubek, E. i Koniecznyński, J. 2014. Coal cleaning versus the reduction of mercury and other trace elements' emission from coal combustion processes. *Archives of Environmental Protection* 40(1), s.115–127.
- Zhang i in. 2007 – Zhang, C., Chen, G., Yang, T., Lu, G., Mak, C., Kelly, D. i Xu, Z. 2007. An Investigation on Mercury Association in an Alberta Sub-bituminous Coal. *Energy & Fuels* 21, s. 485–490.
- Zhang i in. 2009 – Zhang, C., Chen, G., Gupta, R. i Xu, Z. 2009. Emission control of mercury and sulfur by mild thermal upgrading of coal. *Energy Fuels* 23, s. 766–733
- Zheng i in. 2008a – Zheng, L., Liu, G. i Chou, C.-L. 2008. Abundance and modes of occurrence of mercury in some low-sulfur coals from China. *International Journal of Coal Geology* 73, s. 19–26.
- Zheng i in. 2008b – Zheng, L., Liu, G., Qi, C., Zhang, Y. i Wong, M. 2008. 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* 73, s. 139–155.

RTĘĆ W ODPADACH Z PROCESU WZBOGACANIA WĘGLI KAMIENNYCH

Słowa kluczowe

węgiel kamienny, wzbogacanie węgla, odpady, rtęć

Streszczenie

Rtęć dość powszechnie występuje zarówno w węglu brunatnym, jak i kamiennym. Uważa się, że w substancji mineralnej węgla powiązana jest ona głównie z pirytem, a w substancji organicznej z grupami tiolowymi. Niemniej jednak spotykane są również węgle, w których rtęć w znacznych ilościach powiązana jest z węglanami i krzemianami. Można by zatem oczekiwać, że ilość wystę-

pującej w węglu rtęci powinna być skorelowana z zawartością substancji mineralnej czy zawartością popiołu. Jednak w literaturze informacje na temat takiej korelacji są sprzeczne. W niektórych pracach stwierdzono, że rosnącej zawartości popiołu towarzyszy zwiększona zawartość rtęci, natomiast w innych taka prawidłowość nie była obserwowana.

Celem pracy było wyjaśnienie powiązania między występowaniem rtęci i siarki w substancji mineralnej polskich węgla kamiennych. W tym celu przebadano populację odpadów z procesu wzbogacania węgla kamiennych, charakteryzujących się relatywnie niską zawartością substancji organicznej. Wyjaśnienie sposobu powiązania rtęci i siarki w substancji mineralnej posiada nie tylko aspekt poznawczy, ale może być też wykorzystane dla optymalizacji procesów usuwania rtęci z węgla, jak też może być pomocne dla opracowania i udoskonalenia aktualnie stosowanych metod zagospodarowania odpadów górniczych.

Badane odpady charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością rtęci w zakresie od 55 do 249 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (w przeliczeniu na stan suchy). Dla 9 spośród 14 rozpatrywanych przypadków zawartość rtęci w odpadach była wyższa niż w surowym urobku węglowym, a w pozostałych przypadkach zawartość ta była nieznacznie niższa.

Analizując poszczególne operacje wzbogacania nie można sformułować zasadniczych wniosków co do występowania rtęci w odpadach. Dla każdej z analizowanych operacji wzbogacania występują zarówno odpady o niższej, jak i wyższej zawartości rtęci. Odnotowano natomiast, że zawartość rtęci w odpadach dla różnych kopalń może się dość zasadniczo różnić. Przykładowo, dla jednej z rozpatrywanych kopalń wszystkie odpady charakteryzowały się niską zawartością rtęci, podczas gdy dla innej – bardzo wysoką. Wiązać to należy z różną naturą surowego węgla z tych kopalń.

Analiza statystyczna wykazała, że zawartość rtęci w odpadach istotnie skorelowana jest z zawartością siarki pirytowej, całkowitej i siarczanowej, przy czym najwyższy współczynnik determinacji R^2 uzyskano dla siarki pirytowej. W świetle uzyskanych wyników można więc wnioskować, że występowanie rtęci i pirytu w substancji mineralnej badanych węgla kamiennych jest wzajemnie ze sobą powiązane.

Brak istotnej korelacji z występowaniem rtęci w odpadach stwierdzono dla substancji mineralnej i popiołu. Tłumaczyć to można występowaniem rtęci w substancji mineralnej w powiązaniu nie tylko z pirytem, ale także z innymi jej składnikami, których udział może być zróżnicowany. Stwierdzono ponadto, że w przypadkach odpadów zawierających znacznie więcej rtęci niż wyjściowy urobek węglowy (powyżej 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$), odpady te posiadały jednocześnie wysoką zawartość siarki pirytowej (powyżej 0,30%). Dla takich węgla należy więc oczekiwać skutecznej redukcji zawartości rtęci w węglu w efekcie jego wzbogacania.

MERCURY IN WASTE PRODUCTS FROM HARD COAL PROCESSING PLANTS

Key words

hard coal, coal processing, waste products, mercury

Abstract

Mercury is commonly found in hard coals and lignite. It is believed, that mercury occurs in coal both in mineral matter, mainly in pyrite, and also in organic matter, in thiols groups. Nevertheless,

there are coals in which mercury occurs in large amounts in silicates and carbonates. Therefore, it could be supposed, that mercury should be correlated with mineral matter and ash content. In literature contradictory information can be found. There are coals, in which mercury content grows, with an increase in ash content. However, examples can also be found where that kind of correlation was not noticed.

The aim of this study was to explain the relationship between the occurrence of mercury and sulfur in the mineral matter of Polish hard coals. For this purpose, waste products from the hard coal processing plants were examined. These wastes are characterized by a low organic matter content. The explanation of the mode of occurrence of mercury in mineral matter could be useful for optimizing the method of mercury content reduction in coal and also for optimizing waste products utilization techniques.

Mercury content in the examined waste products ranged from 55 to 249 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (dry basis). For 11 of the 16 examined samples of waste, the mercury content was higher than in the raw coal. For other cases, the content of mercury was slightly lower.

An analysis of various enrichment operations does not allow formulation of general conclusions about the occurrence of mercury in the waste products. Among the examined waste products from any of the analyzed enrichment operations, both low and high mercury content samples were found. However, it was noticed, that the mercury content in waste products for the various mines can vary quite significantly. For example, for one of the analyzed mines, all the samples were characterized by a low mercury content, while for another one by a high mercury content. This should be explained by the different natures of the raw coals derived from these mines.

A statistical analysis showed that mercury in the examined waste products was correlated with pyritic, total and sulfate sulfur. The highest determination coefficient was obtained for pyritic sulfur. In view of the results, it can be concluded that the occurrence of mercury and pyrite in coal mineral matter are interrelated.

Significant correlations between mercury and mineral matter content as well as between mercury and ash content were not noticed. It could be explained by the fact that in coal mineral matter mercury is bound not only with pyrite, but also with other components, whose presence in mineral matter may be varied. Moreover, it was found that in the waste products containing much more mercury than raw coal (more than 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$), also a high pyritic sulfur content was observed (more than 0.30%). For these hard coals, an effective reduction of the mercury content by coal processing should be expected.