



Wymywanie rtęci z węgla kamiennych i odpadów wydobywczych w różnych warunkach środowiska

Beata Klojzy-Karczmarczyk

Janusz Mazurek

XXXIV Konferencja

17-20.10.2021
Zakopane

www.min-pan.krakow.pl/se

z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych
i energii w gospodarce krajowej



1. Kłojzy-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, DOI 10.2478/gospo-2013-0047.
2. Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2014. [Badania zawartości rtęci i siarki w odpadach z obszaru nieczynnej hałdy odpadów górnictwa węgla kamiennego](#). *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17(4), s. 289–302.
3. Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2019. [Wielkość wymywania rtęci z próbek gruntów i odpadów różnego pochodzenia](#). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* Nr 475, s. 85–92, doi: 10.7306/bpig.10.
4. Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2019. [Wymywalność rtęci z węgla kamiennych i odpadów wydobywczych](#). *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* Nr 108, s. 141–154, DOI: 10.24425/znigsme.2019.128671.
5. Kłojzy-Karczmarczyk, B. i Mazurek, J. 2021 - [The leaching of mercury from hard coal and extractive waste in the acidic medium](#). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 37 (2), s. 163 – 178, DOI: 10.24425/gsm.2021.137567.



Podstawowe założenia analizy

3 / 18

- Analizę przeprowadzono na podstawie badań z lat 2014-2021.
- Celem jest wykazanie związku pomiędzy **poziomem wymycia rtęci** (**udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości pierwiastka w %**) a charakterem próbek oraz wykazanie różnicy wielkości tego parametru dla odpadów wydobywczych w stosunku do węgla kamiennego.
- **Badania prowadzono w różnych warunkach pH środowiska:** **warunki obojętne i warunki kwaśne.**
- Nie prowadzono analizy petrograficznej i mineralogicznej próbek.



Węgiel kamienny: 16 próbek

Odpady wydobywcze: łącznie 34 próbki

(odpady wydobywcze świeże, z bezpośredniej produkcji oraz odpady górnicze zwietrzałe):

- Kruszywa (skała płonna) frakcja drobna <6 mm: 8 próbek
- Kruszywa (skała płonna) frakcja gruba 80-120 mm: 8 próbek
- Muły węgla kamiennego: 8 próbek
- Odpady zwietrzałe pobrane na hałdzie: 10 próbek



- **Wymywalność w warunkach bliskich obojętnym** (medium ługujące to woda dejonizowana, test 1:10), wymywanie wykonano zgodnie z zasadami normy PN EN 12457/1-4 *Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges*; warunki odpowiadają początkowym etapom składowania odpadów skał karbońskich;
- **Wymywalność w warunkach kwaśnych** (medium ługujące to rozwór zakwaszony kwasem octowym, test 1:20), wymywanie wykonano zgodnie z zasadami metody TCLP *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*; warunki odpowiadają składowaniu odpadów skał karbońskich po wielu latach funkcjonowania obiektu.

Prowadzono ekstrakcję jednostopniową.



Metodyka badań, parametry metody

6 / 18

Parametr	Wymywanie w środowisku obojętnym (warunki statyczne)	Wymywanie w środowisku kwaśnym (warunki statyczne)
Podstawowe założenia	Metoda PN-EN 12457/1-4	Metoda TCLP
Masa próbki	90 gram	100 gram
Uziarnienie materiału	<10 mm	< 9,5 mm
Stosunek L/S (liquid/solid)	10/1 (1:10 test)	20/1 (1:20 test)
Ciecz wymywająca	Woda dejonizowana pH 7	Roztwór kwasu octowego o pH około 3
Sposób wytrząsania	Wytrząsarka laboratoryjna	Wytrząsarka laboratoryjna
Czas wytrząsania	24 h ± 0,5	18 h ± 2
Rodzaj filtru	Filtr membranowy Ø porów 0,45 µm	Filtr membranowy Ø porów 0,45 µm
Oznaczenia zawartości Hg	Spektrometr absorpcji atomowej AMA 254	Spektrometr absorpcji atomowej AMA 254

Metodyka została dostosowana do możliwości laboratoryjnych IGSMiE PAN



- Oznaczenia zawartości całkowitej rtęci w próbkach wykonano dla stanu powietrzno-suchego a uzyskane wyniki przeliczono na stan suchy i podano w mg/kg s.m. Wilgotność próbek węgla kamiennych poddanych analizie kształtowała się na poziomie 1,5-2,3 %, natomiast odpadów wydobywczych na poziomie 0,9-2,1 %.
- Wyniki oznaczeń analitycznych eluatu podane w mg/dm³ 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 dm³), tj. wielkość wmywania;

C – oznaczone stężenie konkretnego składnika w eluacie [mg/dm³];

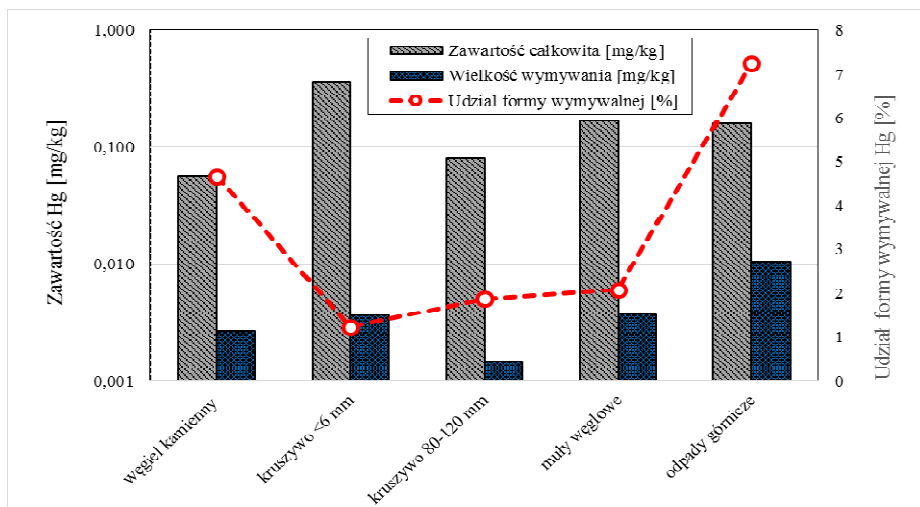
L – objętość użytej do wmywania wody [dm³];

M_D – sucha masa próbki analitycznej [kg].



Badania z lat 2014-2019

medium ługujące: woda dejonizowana



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
Ogółem		34			3,42



- 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)**.
- **Obserwuje się wyższe zawartości rtęci całkowitej we frakcjach ziarnowych najdrobniejszych.**
- Wymywanie kształtuje się generalnie na niskim poziomie. Najwyższą możliwością wymywania rtęci charakteryzują się odpady zwietrzałe ze zwałowiska KWK Siersza (pH wyciągów wodnych 3,4 – 5,5) i nieco niższą analizowane węgle kamienne, losowo wybrane z pokładów GZW (pH około 7). 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 (współczynnik determinacji liniowej 0,8 – 0,9).**



Wyniki badań z roku 2021

10 / 18


Wymywanie: warunki obojętne i kwaśne

Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW – 6 próbek.

Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego,

bezpośrednio z produkcji (odpady świeże) - łącznie 10 próbek :

- kruszywa (skała płonna): przygotowano 6 prób, wydzielono po dwie frakcje ziarnowe <6 mm oraz 80-120 mm;
- muły węgla kamiennego (4 próbki).

Uzyskane wartości potwierdzają wcześniejsze wnioski uzyskane w pracy autorów z roku z lat 2013 – 2019  UZUPEŁNIONE



Wyniki analizy, WĘGIEL KAMIENNY

11 / 18

Próbki węgla kamiennych z wybranych pokładów GZW					
Numer próbki	Zawartość Hg ^d total [mg/kg s.m.]	Wymywanie Hg (1:10 test – środowisko obojętne)		Wymywanie Hg (1:20 test – środowisko kwaśne)	
		pH roztworu	Wymywanie [mg/kg DM]	pH roztworu	Wymywanie [mg/kg s.m.]
Węgiel kamienny 1	0,0764	7,82	0,0010	3,21	0,0019
Węgiel kamienny 2	0,1049	7,80	0,0040	3,19	0,0055
Węgiel kamienny 3	0,0600	7,68	0,0012	3,22	0,0021
Węgiel kamienny 4	0,0881	7,57	0,0026	3,22	0,0030
Węgiel kamienny 5	0,0384	7,78	0,0013	3,18	0,0020
Węgiel kamienny 6	0,0535	7,46	0,0014	3,15	0,0025

pH roztworu mierzone po procesie wytrząsania



Wyniki analizy, ODPADY WYDOBYWCZE

12 / 18

Kruszywa (skała płonna) z górnictwa węgla kamiennego – odpady wydobywcze					
Nazwa próbki	Zawartość Hg ^d total [mg/kg s.m.]	Wymywanie Hg (1:10 test – środowisko obojętne)		Wymywanie Hg (1:20 test – środowisko kwaśne)	
		pH roztworu	Wymywanie [mg/kg s.m.]	pH roztworu	Wymywanie [mg/kg s.m.]
Kruszywo 1 frakcja <6 mm	0,2777	7,42	0,0030	3,11	0,0029
Kruszywo 1 frakcja 80-120 mm	0,0867	7,42	0,0015	3,11	0,0023
Kruszywo 2 frakcja <6 mm	0,2071	7,42	0,0031	3,30	0,0032
Kruszywo 2 frakcja 80-120 mm	0,0485	7,53	0,0013	3,38	0,0020
Kruszywo 3 frakcja <6 mm	0,4564	7,50	0,0070	2,95	0,0114
Kruszywo 3 frakcja 80-120 mm	0,1006	7,50	0,0022	2,90	0,0028

pH roztworu mierzone po procesie wytrząsania



Wyniki analizy, ODPADY WYDOBYWCZE

13 / 18

Muły węglowe (po odwadnianiu na prasach filtracyjnych) – odpady wydobywcze					
Nazwa próbki	Zawartość Hg ^d total [mg/kg s.m.]	Wymywanie Hg (1:10 test – środowisko obojętne)		Wymywanie Hg (1:20 test – środowisko kwaśne)	
		pH roztworu	Wymywanie [mg/kg s.m.]	pH roztworu	Wymywanie [mg/kg s.m.]
Muły węglowe 1	0,1950	7,69	0,0025	2,98	0,0038
Muły węglowe 2	0,2039	7,55	0,0018	2,92	0,0045
Muły węglowe 3	0,1368	7,55	0,0034	3,25	0,0054
Muły węglowe 4	0,2178	7,60	0,0055	2,99	0,0081

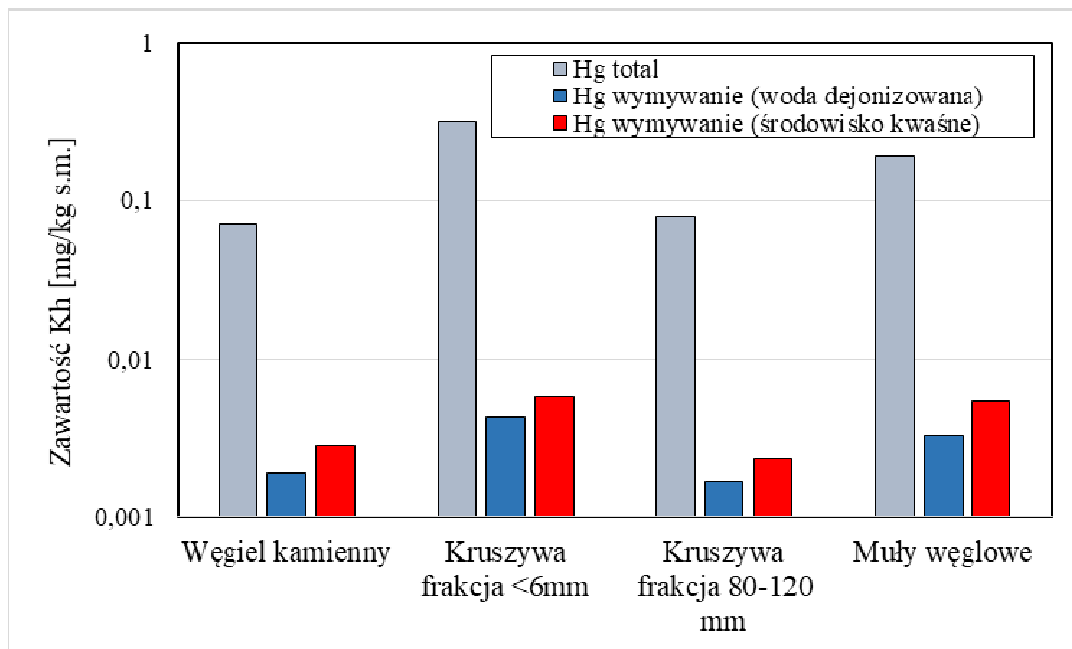
pH roztworu mierzone po procesie wytrząsania



Wielkość wymywania, poziom wymycia

14 / 18

Rodzaj próbek		Ilość próbek	Udział formy wymywalnej Hg (poziom wymycia) [%]		
			1:10 test - woda dejonizowana (pH 7,42 - 7,82)		
			Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	1,24	3,81	2,63
Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	1,08	1,53	1,37
	Skala płonna 80-120 mm	3	1,73	2,58	2,17
	Muły węglowe	4	0,88	2,53	1,79
Odpady wydobywcze ogółem		10			1,78
Rodzaj próbek		Ilość próbek	Udział formy wymywalnej Hg (poziom wymycia) [%]		
			1:20 test - roztwór kwasu octowego (pH 2,90 - 3,38)		
			Wartość min.	Wartość max.	Wartość średnia
Węgiel kamienny z wybranych pokładów GZW		6	2,49	5,24	4,09
Odpady wydobywcze górnictwa węgla kamiennego (z bezpośredniej produkcji)	Skala płonna <6 mm	3	1,04	2,50	1,70
	Skala płonna 80-120 mm	3	2,65	4,12	3,19
	Muły węglowe	4	1,95	3,95	2,96
Odpady wydobywcze ogółem		10			2,62



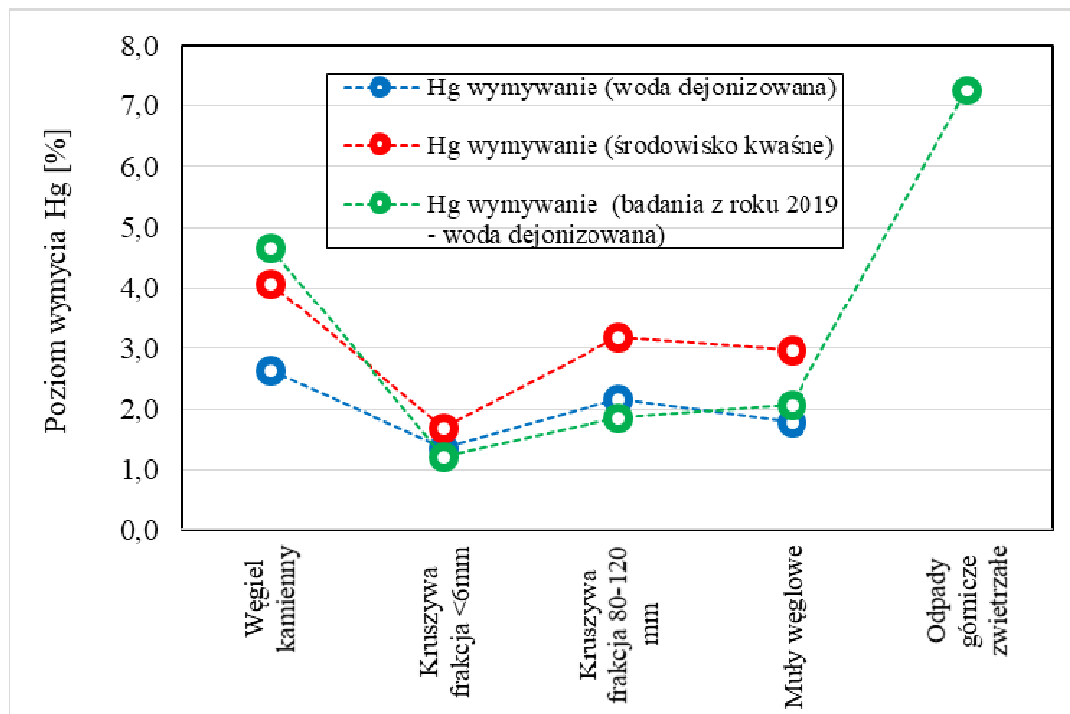
Badany materiał wykazuje zróżnicowanie zawartości całkowitej rtęci oraz jej frakcji wymywalnej. Obserwuje się **wzrost wymywalności rtęci w środowisku kwaśnym** w każdej grupie badanego materiału.

Największy udział formy wymywalnej w całkowitej zawartości rtęci obserwowany jest dla próbek węgla kamiennego. Dla tych samych próbek obserwowany jest największy wzrost wymywalności rtęci w środowisku kwaśnym. Dla próbek odpadów wydobywczych obydwie wartości są nieco niższe.



Wyniki analizy

16 / 18



Na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować o czynnikach, które mają wpływ na zawartość rtęci w różnych formach i wielkość wmywania tego pierwiastka w środowisku.

Po wieloletnim leżakowaniu na składowisku, obserwuje się zdecydowany wzrost wmywalności rtęci, kilkukrotny wzrost wmywalności w stosunku do odpadów świeżych, co wynika z przemian związków siarki w kierunku dobrze rozpuszczalnych siarczanów.



- Zawartość rtęci** całkowitej w **węglu kamiennym** kształtuje się w granicach 0,003 - 0,301 mg/kg.
Wielkość wymycia rtęci kształtuje się na średnim poziomie 3,9 %. W kwaśnym środowisku wielkość ta zwiększa do średniej wartości 4,1 %.
- Odpady wydobywcze** typu **skała płonna (kruszywa)** charakteryzują się wyższą zawartością rtęci całkowitej we frakcji najdrobniejszej i niższą we frakcjach grubszych (średnio 0,343 - 0,080 mg/kg).
Udział formy wymywalnej rtęci w kruszywach jest na średnim poziomie 1,3 – 2,0 %. Przy obniżaniu pH, wielkość ta zwiększa się do wartości 1,7 – 3,2 %.
- Muły węglowe** charakteryzują się zawartością rtęci całkowitej na poziomie 0,097 - 0,218 mg/kg.
Średni udział formy wymywalnej jest na poziomie 1,8 %. Przy obniżaniu pH udział ten osiąga średnią wartość 3,0 %.



4. Wyraźny wzrost wymywalności obserwuje się w **odpadach zwierzęcych** (czas sezonowania na hałdzie ponad 15 lat). Całkowita zawartość rtęci w takich odpadach kształtuje się w granicach od 0,062 do 0,299 mg/kg. Wymywalność rtęci kształtuje się w granicach od 5,1 do 11,5% w odniesieniu do zawartości całkowitej.
5. Wielkość wymywania rtęci z próbek węgla jest zmienna w zależności od zastosowanego medium ługującego. **Generalnie zwiększenie wymywalności w środowisku kwaśnym jest około dwukrotne.**
6. Podstawowe znaczenie dla procesu wymywania rtęci mają czynniki takie jak rodzaj i pochodzenie próbek, ich skład granulometryczny oraz dodatkowo warunki pH wymywania. Jednak największy wpływ na zwiększenie wymywalności rtęci z analizowanego materiału odpadowego ma **czas sezonowania materiału i procesy wietrzeniowe** a zwiększenie wymywalności jest 3-6 krotne.

Dziękuję za uwagę!



Beata Klojzy-Karczmarczyk
Janusz Mazurek

Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi
i Energią PAN