



Badania wstępne nad ograniczeniem zawartości rtęci w energetycznym węglu kamiennym poprzez zastosowanie wibracyjnego powietrznego stołu koncentracyjnego

Ireneusz Baic, Wiesław Blaschke

*Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego
Oddział Zamiejscowy, Katowice*

1. Wprowadzenie

Celem podjętej przez Instytut pracy było zbadanie możliwości usuwania rtęci z surowego urobku energetycznego węgla kamiennego i z produktów handlowych uzyskiwanych w procesach tradycyjnej (metodami mokrymi) przeróbki węgla na będącym, w dyspozycji IMBiGS, wibracyjnym powietrznym stole koncentracyjnym. Dotychczas wykonane prace badawcze z zastosowaniem metody suchej separacji produktów węglowych pozwalają na postawienie tezy, że istnieje możliwość, oprócz odkamieniania i odpopielania, usuwania rtęci występującej w składnikach mineralnych znajdujących się w warstwach stropowych i spągowych pokładów węgla kamiennego oraz w przerostach węglowych.

2. Rtęć – źródła emisji, zawartość w węglach kamiennych

2.1. Źródła emisji rtęci

Rtęć emitowana jest do środowiska ze źródeł naturalnych i antropogenicznych. W skali roku ze źródeł naturalnych emitowane jest około 6,2 tys. Mg rtęci, natomiast ze źródeł antropogenicznych około 2,6 tys. Mg rtęci. Strukturę naturalnej i antropogenicznej emisji rtęci przedstawiono w tabeli 1. (Pirrone i in. 2010; Sloss 2015; UNEP 2013)

Tabela 1. Wielkość naturalnej i antropogenicznej emisji rtęci
Table 1. Value of the natural and anthropogenic mercury emissions

Lp.	Emisja naturalna		Emisja antropogeniczna	
	Źródło emisji	Wielkość [%]	Źródło emisji	Wielkość [%]
1.	Oceany	52	Procesy spalania paliw kopalnych na cele energetyczne	24
2.	Jeziora	2	Produkcja cementu	9
3.	Lasy	7	Produkcja metali (w tym hutnictwo stali)	18
4.	Tundra, łąki, sawanny, prerie	9	Przemysł chloro-alkaliczny	1
5.	Pustynie	10	Rzemiosło artystyczne i produkcja złota	37
6.	Obszary rolne	2	Zagospodarowanie odpadów	5
7.	Uwalnianie rtęci po procesach jej akumulowania	4	Inne	6
8.	Procesy spalania biomasy	13		
9.	Wulkany i tereny geotermalne	2		

Obecnie obserwowany jest spadek emisji rtęci w Europie i Ameryce Północnej. Jest on spowodowany wprowadzaniem nowoczesnych systemów oczyszczania spalin, jak również systemów kontroli emisji zanieczyszczeń. Polska jest za jednym z największych emitentów rtęci w Unii Europejskiej. Ilość rtęci emitowanej w Polsce w latach 2010-2014 wahała się w granicach od 9,6-10,3 Mg/rok. Wielkość emisji rtęci w Polsce z poszczególnych źródeł zaprezentowano w tabeli 2. (KOBIZE 2013, 2014, 2015, 2016).

W oparciu o dane przedstawiono w tabeli 2, można zauważyć, że procesy spalania są odpowiedzialne za blisko 94% emisji rtęci, z czego emisja w sektorze wytwarzania energii stanowi 54%. Z uwagi na fakt, że procesy spalania węgla są jednym z głównych źródeł antropogenicznej emisji rtęci w Polsce i na świecie, przystąpiono w wielu krajach do opracowania programów ograniczających tę emisję. Problem ten jest szczególnie istotny dla Polski, której sektor wytwarzania energii elektrycznej i ciepła oparty jest głównie na węglu kamiennym.

Tabela 2. Wielkość emisji rtęci w Polsce w latach 2010-2014**Table 2.** Mercury emissions in Poland in 2010-2014

Źródło emisji	Wielkość emisji [kg]				
	2010	2011	2012	2013	2014
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	5 640,4	5 588,2	5 776,6	5 687,2	5 210,2
Procesy spalania poza przemysłem	1 782,5	1 476,4	1 546,5	1 112,2	1 011,2
Procesy spalania w przemyśle	2 095,4	2 271,7	2 390,2	2 655,3	2 817,2
Procesy produkcyjne	552,6	600,9	588,7	517,4	519,6
Zagospodarowanie odpadów	45,0	43,4	55,7	55,1	34,8
Inne pojazdy i urządzenia	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ogółem	10 116,0	9 980,7	10 357,8	10 027,3	9 593,1

2.2. Zawartość rtęci w węglu kamiennym

Zawartość rtęci w węglu kamiennym jest relatywnie niska i wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset $\mu\text{g}/\text{kg}$. Analiza wyników badań wskazuje na różne sposoby występowania rtęci w węglu (Meij & Winkel 2009; Strezov i in. 2010; Yudovich & Ketris 2005; Zhang i in. 2009). Występuje ona w substancji mineralnej jak również w substancji organicznej. Rtęć w substancji mineralnej węgla występuje głównie w pirycie i markasyście. Jej wartość może wynosić nawet 10 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Hower i in. 2008). Rtęć w substancji organicznej występuje w połączeniach siarkowych, głównie w powiązaniu z grupami tiolowymi (R-SH).

W Polsce w zależności od położenia i rodzajów pokładów z których eksploatowany jest węgiel kamienny zawartość rtęci jest zróżnicowana i waha się w granicach od 10 do 800 $\mu\text{g}/\text{kg}$. W tabeli 3 zaprezentowano zakresy zawartości rtęci w wybranych kopalniach eksploatujących w Polsce węgiel kamienny (Bukowski & Burczyk 2008; Michalska & Białecka 2012; Smoliński 2007).

W ostatnich latach zrealizowano kilka projektów badawczych, w których badano poziom zawartości rtęci w krajowych węglach. Do najważniejszych z nich zaliczyć należy projekt pn. „Opracowanie bazy danych zawartości rtęci w krajowych węglach, wytycznych technologicznych jej dalszej redukcji wraz ze zdefiniowaniem benchmarków dla krajowych wskaźników emisji rtęci” o akronimie „Baza-Hg”.

W ramach tego projektu badaniom poddano 179 próbek węgla energetycznych pochodzących z wielu kopalń węgla kamiennego. Analiza uzyskanych wyników potwierdziła, że zawartość rtęci w węglach kamiennych jest relatywnie niska (Białecka & Pyka 2016).

Tabela 3. Zawartość rtęci w polskich węglach kamiennych**Table 3.** Mercury content in Polish steam coal

Nazwa Spółki	Kopalnia	Zakres zawartości rtęci, [µg/kg]
Polska Grupa Górnicza S.A. KWK ROW	Ruch Jankowice	b.d.
	Ruch Chwałowice	b.d.
	Ruch Marcel	15-113
	Ruch Rydułtowy	b.d.
Polska Grupa Górnicza S.A. KWK Ruda	Ruch Bielszowice	b.d.
	Ruch Halemba	1-758
	Ruch Pokój	b.d.
Polska Grupa Górnicza S.A. KWK Piast-Ziemowit	Ruch Piast	99-126
	Ruch Ziemowit	45-169
Polska Grupa Górnicza S.A.	KWK „Bolesław Śmiały”	b.d.
Polska Grupa Górnicza S.A.	KWK „Sośnica”	95-130
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Murcki - Staszic” Ruch Staszic	20-120
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Murcki - Staszic” Ruch Murcki	20-160
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Mysłowice -Wesoła” Ruch Mysłowice	68-101
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Mysłowice - Wesoła” Ruch Wesoła	37-73
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Wieczorek”	30-50
Katowicki Holding Węglowy S.A.	KWK „Wujek”	95-260
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Borynia – Zofiówka – Jastrzębie Ruch Borynia	73-185
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Borynia – Zofiówka – Jastrzębie Ruch Zofiówka	43-173
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Borynia – Zofiówka – Jastrzębie Ruch Jastrzębie	b.d.
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Budryk”	153-202
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Knurów-Szczygłowice”	b.d.
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Krupiński”	5-195
Jastrzębska Spółka Węglowa S.A.	KWK „Pniówek”	90-202

Tabela 3. cd.

Table 3. cont.

Nazwa Spółki	Kopalnia	Zakres zawartości rtęci, [µg/kg]
TAURON Wydobycie S.A.	ZG „Janina”	18-198
TAURON Wydobycie S.A.	ZG „Sobieski”	24-74
TAURON Wydobycie S.A.	ZG „Nowe Brzeszcze”	11-518
WĘGŁOKOKS KRAJ Sp. z o. o.	KWK „Bobrek”	b.d.
WĘGŁOKOKS KRAJ Sp. z o. o.	KWK „Piekary”	51-71
PG Silesia Sp. z o.o.	–	6-113
Lubelski Węgiel Bogdanka S.A.	–	18-561
Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A.	KWK „Kazimierz – Juliusz”	136-159
Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A.	KWK „Anna”	1-83
Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A.	KWK „Jas-Mos”	5-123
Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A.	KWK „Murecki-Staszic” Ruch Boże Dary	75-120

3. Uwarunkowania prawne dotyczące emisji rtęci

W Polsce jak i w Unii Europejskiej brak obecnie regulacji prawnych i norm dotyczących zawartości rtęci w węglu jak i limitów emisji rtęci z elektrowni węglowych. We wszystkich krajach UE prowadzony jest natomiast Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu zanieczyszczeń E-PRTR (European Pollutant Release and Transfer Register), którego celem jest ewidencjonowanie danych dotyczących emisji zanieczyszczeń w tym rtęci z instalacji przemysłowych. Rejestr ten zawiera obecnie dane z blisko 30 tys. różnego typu instalacji przemysłowych w tym również z sektora energetycznego (E-PRTR 2014). Dane do powyższego rejestru wprowadzane są na podstawie Krajowych Rejestrów Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (PRTR), do których sporządzania zobligowane są wszystkie państwa członkowskie UE na mocy Rozporządzenia (WE) nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady (Rozp. 2006).

W przypadku emisji rtęci i jej związków do powietrza obowiązek raportowania spoczywa na jednostkach o rocznej emisji rtęci powyżej 10 kg. W Polsce rejestr zanieczyszczeń, w tym rtęci prowadzony jest przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami – KOBiZE.

Pomimo braku unijnych norm emisji rtęci z elektrowni węglowych takie normy obowiązują już w Holandii i USA, a w Niemczech zapowiedziano ich wprowadzenie. W tabeli 4 przedstawiono dopuszczalne w tych krajach wartości emisji rtęci z elektrowni węglowych. Ponadto w USA wprowadzono ogólnokrajowe standardy mające na celu ograniczenie emisji zanieczyszczeń, w tym rtęci, z elektrowni węglowych – MATS (Mercury and Air Toxics Standard). Przepisy te dotyczą wszystkich jednostek wytwarzających energię elektryczną o mocy powyżej 25 MW (EPA 2015). Mają one na celu ograniczyć aktualną emisję rtęci w USA o 90% (Gołaś & Strugała 2014).

Tabela 4. Normy emisji rtęci dla elektrowni węglowych
Table 4. Mercury emission standards for coal power plant

Kraj	Norma emisji rtęci [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ spalin]	
	Obiekty istniejące	Obiekty nowe
USA	5	3
Holandia	2,4	2,8
Niemcy	3 (wartość planowa)	

Wśród regulacji prawnych dotyczących emisji rtęci ważnym dokumentem jest Konwencja Minamata (Konwencja rtęciowa), która została przyjęta w 2013 roku (Adamska 2014; Chmielarz 2014). Zapisy zawarte w Konwencji poparła w 2014 roku również Polska. Głównym celem konwencji jest ochrona zdrowia ludzi i środowiska przed antropogeniczną emisją rtęci i jej związków. Konwencja rtęciowa reguluje następujące obszary: podaż i handel rtęcią, emisję i uwolnienia rtęci do środowiska, produkty zawierające i procesy wykorzystujące rtęć, odpady, składowanie, zanieczyszczenia terenu rtęcią, aspekty zdrowotne, finansowanie i pomoc techniczną oraz wymianę informacji, badania i rozwój.

W konsekwencji wprowadzenia Konwencji rtęciowej sformułowane zostały w Unii Europejskiej Konkluzje BAT w zakresie emisji rtęci ze spalania paliw stałych (węgla kamiennego i brunatnego) w jednostkach energetycznych, które będą podstawą do określenia limitów emisyj-

nych. W tabeli 5 przedstawiono powiązane z BAT dopuszczalne zawartości rtęci w spalinach w roku 2016 (Wdowiak & Henc 2016).

Tabela 5. BAT – poziomy emisji rtęci do powietrza ze spalania węgla
Table 5. BAT – levels of mercury emission to air from coal combustion

Typ węgla	Moc obiektu [MW]	Dopuszczalna zawartość rtęci w spalinach [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$]	
		Nowe instalacje	Istniejące instalacje
Kamienny	< 300	<3	<9
	> 300	<2	<4
Brunatny	< 300	<5	<10
	> 300	<4	<7

4. Metody ograniczenia zawartość rtęci w węglach

Metody ograniczenia zawartości rtęci w węglach przed jego energetycznym wykorzystaniem należą do metod pierwotnych (pre-combustion) w odróżnieniu od metod wtórnych (post-combustion) polegających na usuwaniu rtęci ze spalin lub gazów podprocesowych (Krzyżyńska i in. 2011, Wdowin i in. 2015).

Skuteczność pierwotnych metod usuwania węgla zależy od formy jej występowania w danym złożu. Do podstawowych metod pierwotnych ograniczających zawartość rtęci w węglach zaliczyć należy:

- przeróbkę mechaniczną węgla,
- wstępną preparację termiczną węgla,
- selektywną eksploatację pokładów węglowych,
- ekstrakcję wodną w warunkach podkrytycznych,
- chemiczną obróbkę węgla,
- roztwarzanie pirytu z wykorzystaniem SO_2 ,
- metody biologiczne,
- metodę Hyper-Coal.

4.1. Przeróbka mechaniczna węgla

Węgiel kamienny wydobywany w kopalni, czyli tzw. niesort jest zbiorem różnej wielkości ziaren węgla, a także skały płonnej, przerostów węglowo-kamiennych i łupków węglowych. W takiej postaci nie nadaje

się do bezpośredniego wykorzystania i musi być poddany procesom przeróbczym. W przypadku węgla energetycznego, jeśli parametry jakościowe odpowiadają wymaganiom potencjalnych odbiorców (wartość opałowa, zawartość popiołu, wilgocci i siarki) wystarczy go rozdzielić na węższe klasy ziarnowe. W większości przypadków surowy węgiel energetyczny nie spełnia jednak wymogów jakościowych odbiorców. Z kolei węgiel koksowy w stanie surowym nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania. Aby spełnić wymagania jakościowe odbiorców węgiel poddany musi być procesom przeróbki mechanicznej mającym na celu usunięcie kamienia, łupków, części przerostów kamienno-węglowych, piasku posadzkowego i pirytu. Procesy te nazywane są wzbogacaniem. Wzbogacanie węgla może być prowadzone w ośrodku wodnym lub powietrznym. W procesach wzbogacania wykorzystywane są różnice właściwości fizycznych substancji mineralnej i organicznej takich jak: gęstość rzeczywista czy właściwości powierzchniowe. (Blaschke 2009). Procesy wzbogacania węgla oprócz usuwania z nich niepożądanych z uwagi na parametry energetyczne zanieczyszczeń przyczyniają się również do obniżenia w węglu zawartości pierwiastków szkodliwych m.in. rtęci i siarki (Baic i in. 2015A, 2015B, 2015C). Skuteczność usuwania rtęci w procesie jego wzbogacania jest różna dla różnych typów węgla. Zadawalające rezultaty w zakresie obniżenia zawartości rtęci uzyskuje się w przypadku wzbogacania węgla bogatych w piryty. Proces wzbogacania umożliwia blisko 90% redukcję zawartości rtęci, a jego skuteczność jest proporcjonalna do skuteczności usunięcia substancji mineralnej. Dla węgla o niskiej zawartości pirytu metody wzbogacania są mało efektywne, a uzyskiwana skuteczność nie przekracza 10%.

Należy w tym miejscu podkreślić, że efektywność usunięcia rtęci nie jest jedynie zależna od zawartości pirytu w węglu, ale również od jego formy. Piryty pochodzenia epigenetycznego, tzw. piryty gruboziarniste jest łatwy do usunięcia na drodze wzbogacania, w odróżnieniu od pirytu syngenetycznego, tzw. pirytu drobnoziarnistego. Według danych literaturowych najlepsze rezultaty w usunięciu pirytu uzyskać można dla pirytu pochodzenia epigenetycznego występującego w postaci dużych wtrąceń nierównomiernie rozsianych w strukturze węgla oraz stosując proces głębokiego rozdrobnienia węgla. (Aleksa i in. 2007).

4.1.1. *Wzbogacanie na mokro*

W warunkach krajowych procesy wzbogacania realizowane są najczęściej w środowisku wodnym. Stosowane metody wykorzystują różnice w gęstości substancji organicznej i mineralnej węgla. Są to procesy wzbogacania grawitacyjnego. Wzbogacanie grawitacyjne stosowane jest najczęściej dla ziaren urobku powyżej 10-20 mm, choć wzbogaca się też urobek o uziarnieniu powyżej 1-3 mm. Drobniejsze ziarna urobku węglowego wzbogaca się metodami fizykochemicznymi. Wykorzystują one różnice we właściwościach powierzchniowych ziaren węgla i zanieczyszczeń. Przykładem takiego procesu może być flotacja (Blaschke 2009).

W Polsce najczęściej stosowanymi procesami wzbogacania na mokro są:

- wzbogacanie w cieczy ciężkiej,
- wzbogacanie osadzarkowe,
- wzbogacanie flotacyjne.

4.1.2. *Wzbogacanie na sucho*

Procesy suchej separacji, zwane również procesami suchego odkamieniania, odbywają się bez udziału wody lub z niewielką jej ilością, co sprzyja ochronie środowiska i pozwala zmniejszyć nakłady inwestycyjne oraz koszty eksploatacyjne (Baic i in. 2015A, 2015B, 2015C). W niektórych krajach sucha separacja węgla stosowana jest przed poddaniem go procesowi wzbogacania na mokro. Wstępne usunięcie skały płonnej pozwala uprościć schemat technologiczny zakładu przerobczego, zmniejsza ilość nadawy, zmniejsza ilość niezbędnych maszyn i urządzeń, ogranicza zużycie energii oraz obniża koszty wzbogacania na mokro. Co więcej, wydzielone produkty odpadowe, z uwagi na brak kontaktu z wodą mogą być z powodzeniem stosowane jako substytut kruszyw naturalnych. Dla suchej separacji zastosowanie mogą znaleźć m.in. powietrzne wibracyjne stoły koncentracyjne (Baic & Blaschke 2013).

Powietrzny wibracyjny stół koncentracyjny składa się z perforowanego stołu roboczego, urządzenia wibracyjnego, komory powietrznej, napędu oraz mechanizmu pozwalającego zmieniać kąty nachylenia stołu i częstotliwość wibracji. Nadawa surowego węgla kierowana jest na stół wprawiany w ruch wibracyjny. Spod stołu z komór powietrznych podawane jest powietrze powodujące unoszenie złoża węglowego. W wyniku

przepływu powietrza następuje separacja złoża węglowego. Materiał o małej gęstości (węgiel) koncentruje się na powierzchni złoża, a materiał o dużej gęstości (odpad) w strefie dolnej złoża. Z uwagi na to, że stół jest pochylony w kierunku poprzecznym, materiał o małej gęstości znajdujący się na powierzchni złoża ma tendencję do przesuwania się po tej powierzchni i spadania pod wpływem siły grawitacji poprzez przegrodę usytuowaną na brzegu stołu. Materiał o wyższej gęstości koncentruje się w dolnej części złoża i przesuwa się w kierunku wylotu odpadów (Baic & Blaschke 2013).

Możliwość obniżenia zawartości rtęci w węglu przy wykorzystaniu powietrznych wibracyjnych stołów koncentracyjnych została potwierdzona przez amerykańskich uczonych. (Honaker 2007). Podczas separacji węgla uzyskano obniżenie zawartości rtęci na poziomie 67%.

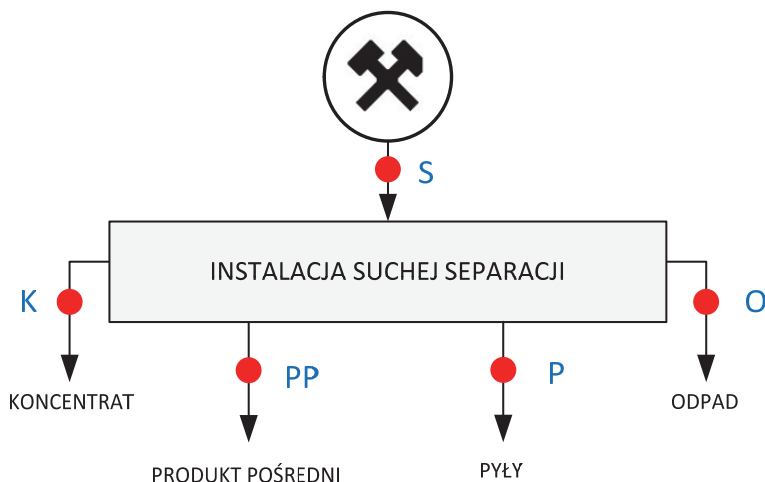
5. Metodyka badań

Realizacja pracy wymagała przygotowania i zbadania szeregu próbek badawczych: nadawy (węglowych produktów handlowych) oraz otrzymywanych w wyniku procesu suchej separacji z wykorzystaniem powietrznego wibracyjnego stołu koncentracyjnego produktów rozdziału (koncentratów, produktów pośrednich, pyłów i odpadów), dla oceny zmian zawartości rtęci w węglu kamiennym poprzez zastosowanie tego procesu. Badane próbki pobrano z instalacji badawczej do suchej separacji węgla kamiennego wyposażonej w powietrzny wibracyjny stół koncentracyjny typu FGX-1. Uproszczony schemat instalacji badawczej z zaznaczeniem miejsca pobrania próbek oraz ich oznaczeniem przedstawiono na rysunku 1.

Wszystkie pobrane próbki poddane zostały analizie technicznej i elementarnej.

Pomiaru zawartości rtęci w badanych próbkach dokonano za pomocą analizatora rtęci MA-2 japońskiej firmy Nippon Instruments Corporation według metody EPA Method 7473. Aparat wykorzystuje metodę Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej z techniką zimnych par (CVAAS), zgodną z aktualnie obowiązującą w Polsce normą PN-ISO 15237:2007 Paliwa stałe – Oznaczanie rtęci całkowitej w węglu. Jest to powszechnie stosowana metoda oznaczania zawartości rtęci w próbkach stałych, w tym w węglu (Lopez-Anton i in. 2012). Analizator odznacza

się szerokim zakresem pomiarowym z granicą wykrywalności na poziomie $2 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$ i górnym zakresem pomiarowym do $1 \mu\text{g}$ rtęci w badanej próbce. Urządzenie cechuje się także wysoką liniowością metody (R^2 równym 0,999). Oznaczenia zawartości rtęci wykonano w Laboratorium Paliw Alternatywnych i Odpadów, Centrum Energetyki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.



Rys. 1. Uproszczony schemat technologiczny instalacji badawczej do suchej separacji węgla energetycznego (kropką oznaczono miejsca pobrania próbek)
Fig. 1. A simplified flowsheet of pilot plant for dry separation of steam coal (dot indicates the place of sampling)

6. Analiza zamian zawartości rtęci w węglu energetycznym po procesie suchej separacji

Celem przeprowadzonych badań z zastosowaniem procesu suchej separacji węgla energetycznego na instalacji badawczej wyposażonej w powietrzną wibracyjny stół koncentracyjny była:

- ocena możliwości usuwania rtęci z energetycznego węgla kamiennego z wykorzystaniem tego procesu,
- określenie dystrybucji rtęci pomiędzy produkty rozdziału powstające w tym procesie.

W tabelach 6.1.-6.3. zaprezentowano otrzymane wyniki badań.

Tabela 6.1. Wynik badań wstępnych nad możliwością usuwania rtęci z węgla o granulacji 20-0 mm

Table 6.1. Test result of preliminary research on the possibility of removing mercury from raw coal granulation 20-0 mm

Parametr	Ozn.	Jedn.	Nadawa [S]	Koncentrat [K]	Produkt pośredni [PP]	Odpad [O]	Pyły [P]
Wilgoć przemijająca	W_{ex}^r	%	5,1	1,2	1,2	0,9	1,1
Wilgoć analityczna	W^a	%	4,6	5,3	4,1	1,8	4,8
Wilgoć robocza	W_t^r	%	9,5	6,4	5,3	2,7	5,8
Popiół	A^a	%	25,0	13,4	33,3	81,3	27,8
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	21979	26431	18530	2566	20942
Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	21105	25411	17747	2315	20109
Rtęć	Hg_t^d	µg/kg	113	72	143	319	153
Wychód	γ	%	100	60	27	7	6

Tabela 6.2. Wynik badań wstępnych nad możliwością usuwania rtęci z węgla o granulacji 25-10 mm

Table 6.2. Test result of preliminary research on the possibility of removing mercury from raw coal granulation 25-10 mm

Parametr	Ozn.	Jedn.	Nadawa [S]	Koncentrat [K]	Produkt pośredni [PP]	Odpad [O]
Wilgoć przemijająca	W_{ex}^r	%	1,6	1,9	1,6	2,1
Wilgoć analityczna	W^a	%	2,0	3,4	2,9	0,9
Wilgoć robocza	W_t^r	%	3,6	5,2	4,5	3,0
Popiół	A^a	%	50,5	8,1	24,3	86,2
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	11852	29169	20837	0
Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	11233	28018	19899	0
Rtęć	Hg_t^d	µg/kg	65	51	90	78
Wychód	γ	%	100	33,3	7,5	59,1

Tabela 6.3. Wynik badań wstępnych nad możliwością usuwania rtęci z węgla o granulacji 25-6 mm

Table 6.3. Test result of preliminary research on the possibility of removing mercury from raw coal granulation 25-6 mm

Parametr	Ozn.	Jedn.	Nadawa [S]	Koncentrat [K]	Produkt pośredni [PP]	Odpad [O]
Wilgoć przemijająca	W_{ex}^r	%	6,4	7,0	5,6	6,3
Wilgoć analityczna	W^a	%	9,7	9,6	9,7	8,3
Wilgoć robocza	W_t^r	%	15,5	15,9	14,8	14,1
Popiół	A^a	%	8,4	6,1	7,6	14,8
Ciepło spalania	Q_s^a	kJ/kg	25893	26624	26096	23802
Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	24752	25464	24957	22840
Rtęć	Hg_t^d	µg/kg	88	61	110	162
Wychód	γ	%	100	66,5	18,5	15

6. Podsumowanie

Przeprowadzone wstępne badania dla trzech próbek węgla o różnej granulacji pochodzących z różnych kopalń wykazały, że istnieje możliwość usuwania rtęci z węglowych produktów handlowych poprzez zastosowanie metody suchej separacji. Zastosowanie powietrznego wibracyjnego stołu koncentracyjnego umożliwiło redukcję całkowitej zawartości rtęci w badanych próbkach węgla energetycznego z efektywnością od 21 do 36%. Jest to związane z faktem, że urządzenia tego typu umożliwiają usunięcie tylko rtęci występującej w formach mineralnych. Otrzymane wyniki pokazały, że rtęć w wyniku procesu suchej separacji kumuluje się głównie w odpadach oraz w produktach pośrednich. Z tego też względu skuteczność usuwania rtęci zależy od ilości wydzielonych w procesie suchej separacji odpadów i produktów pośrednich oraz formy występowania rtęci w węglu (w substancji organicznej czy mineralnej).

Zdaniem autorów efektywność usuwania rtęci będzie można zwiększyć poprzez zmianę parametrów technologicznych pracy powietrznego wibracyjnego stołu koncentracyjnego oraz rozszerzenie zakresu badań analitycznych o formę występowania rtęci w węglu.

Efektem końcowym zaplanowanych do realizacji prac będzie propozycja układu technologicznego usuwania rtęci z energetycznych węglowych produktów handlowych wraz z podaniem warunków skutecznego prowadzenia takiego procesu.

Literatura

- Adamska, B. (2014). Konwencja Minamata w sprawie rtęci. *Rtęć w przemyśle – Konwencja, ograniczanie emisji, technologia*. Warszawa, 26.11.2014.
- Aleksa, H., Dyduch, F., Wiechowski, K. (2007). Chlor i rtęć w węglu i możliwości ich obniżenia metodami przeróbki mechanicznej. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 31(3/1), 35-48.
- Baic, I., Blaschke, W. (2013). Analiza możliwości wykorzystania powietrznych stołów koncentracyjnych do otrzymywania węglowych paliw kwalifikowanych i substytutów kruszyw. *Polityka Energetyczna*, 16(3), 247-260.
- Baic, I., Blaschke, W., Sobko, W., Fraś, A. (2015A). Application of air concentrating table for improvement in the Quality parameters of the commercial product “Jaret”. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society – Inżynieria Mineralna*, tom. 16(1), 221-226.
- Baic, I., Blaschke, W., Góralczyk, S., Szafarczyk, J., Buchalik, G. (2015B). Nowa ekologiczna metoda usuwania zanieczyszczeń skałą płonną z urobku węgla kamiennego. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 1274-1285.
- Baic, I., Blaschke, W., Sobko, W. (2015C). Badania nad odkamienianiem energetycznego węgla kamiennego na powietrznych stołach koncentracyjnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 958-972.
- Białecka, B., Pyka, I. (2016). *Rtęć w polskim węglu kamiennym do celów energetycznych i w produktach jego przeróbki*. Katowice: Główny Instytut Górnictwa.
- Blaschke, W. (2009). *Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacanie grawitacyjne*. Kraków: Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.
- Bukowski, Z., Burczyk, A. (2008). Oznaczanie rtęci w węglach koksujących. Analiza korelacji. *Konferencja Koksownictwo, Zakopane, 8-10.10.2008*.
- Chmielarz, A. (2014). Propozycja BAT/BEP w dokumentach roboczych grupy eksperckiej konwencji Minamata w sprawie rtęci. *Rtęć w przemyśle – Konwencja, ograniczanie emisji, technologia*, Warszawa, 26.11.2014.
- E-PRTR (2014). European Pollutant Release and Transfer Register, (<http://prtr.ec.europa.eu>).
- Gołaś, J., Strugała, A. (2014). *Mercury As a Coal Combustion Pollutant. Monograph AGH University of Science and Technology*. Kraków: Oficyna Drukarska – J. Chmielewski.
- Honaker, R.Q. (2007). *Development of an advanced deshaling technology to improve the energy efficiency of coal handling, processing, and utilization operations*. U. S. Department of Energy, Industrial Technologies Program, Mining of the Future, ID Number: DE-FC26-05NT42501.

- Hower, J.C., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., Nejedly, Z., Robertson, J.D. (2008). Scanning proton microprobe analysis of mercury and other trace elements in Fe-sulfides from a Kentucky coal. *International Journal of Coal Geology*, 75, 88-92.
- KOBiZE (2013). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2010-2011 w układzie klasyfikacji SNAP*. Warszawa, 2013.
- KOBiZE (2014). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2011-2012 w układzie klasyfikacji SNAP*. Warszawa, 2014.
- KOBiZE (2015). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO w układzie klasyfikacji SNAP i NFR*. Warszawa, 2015.
- KOBiZE (2016). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami: *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2013-2014 w układzie klasyfikacji SNAP i NFR*. Warszawa 2016.
- Krzyżyńska, R., Zhao, Y., Hutson, N.D. (2011). Bench- and Pilot-scale Investigation of Integrated Removal of Sulfur Dioxide, Nitrogen Oxides and Mercury in a Wet Limestone Scrubber. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13, 29-50.
- Lopez-Anton, M.A., Diaz-Somoano, M., Ochoa-Gonzalez, R., Martinez-Tarazona, M.R. (2012). Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products. *International Journal of Coal Geology*, 94, 44-53.
- Meijj, R., Winkel, B.H. (2009). Trace elements in world steam coal and their behavior in Dutch coal-fired power stations – A review. *International Journal of Coal Geology*, 77, 289-293.
- Michalska, A., Białecka, B. (2012). Zawartość rtęci w węglu i odpadach górniczych. *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko*, 3, 73-87.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., 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*, 10, 5951-5964.
- Rozporządzenie (WE) Nr 166/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 stycznia 2006 r. |w sprawie ustanowienia Europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń.
- Sloss, L.L. (2015). Issue of mercury emissions from an EU perspective. *Konferencja naukowo-przemysłowa pt. „Emisja rtęci i możliwości jej ograniczenia w polskim sektorze energetycznym”*. Kraków 13-14.05.2015r.
- Smoliński, A. (2007). Energetyczne wykorzystanie węgla źródłem emisji rtęci – porównanie zawartości tego pierwiastka w węglach. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 41(2), 45-53.

- Strezov, V., Evans, T.J., Ziółkowski, A., Nelson, P.F. (2010). Mode of Occurrence and Thermal Stability of Mercury in Coal. *Energy Fuels*, 24, 53-57.
- UNEP (2013). United Nations Environment Programme: *Global mercury assessment 2013. Sources, emissions, releases and environmental transport*. Geneva: Switzerland.
- Wdowiak, M., Henc, M. (2016). Redukcja rtęci w jednostkach wytwórczych PGE GiEK S.A. w kontekście wymagań Konkluzji BAT. *XI Konferencja Naukowo-Techniczna, Ochrona Środowiska w Energetyce, Katowice, 8-9 lutego 2016*.
- Wdowin, M., Baran, P., Panek, R., Zarębska, K., Franus, W. (2015). Analiza możliwości oczyszczania gazów wylotowych z Hg i CO² na zeolitach otrzymanych z popiołów lotnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 1306-1319.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P. (2005). Mercury in coal: a review – Part 1. Geochemistry. *International Journal of Coal Geology*, 62, 107-134.
- Zhang, C., Chen, G., Gupta, R., Xu, Z. (2009). Emission control of mercury and sulfur by mild thermal upgrading of coal. *Energy Fuels*, 23, 766-733.

Preliminary Studies on the Reduction of Mercury Content in Steam Coal through the Use of Air-vibrating Concentration Table

Abstract

Mercury content in hard coal is relatively small. However, when a large amount of coal is burned in Poland, the considerable quantities of mercury reach the atmosphere. The mercury is mainly pyrite and marcasite included in mineral coal substance. It is also present in the organic carbon substance. Certain, sometimes substantial quantities of mercury are found in the roof and bottom layers of coal field which during the exploitation reach the run-of-mine. During the enrichment (mechanical processing) it is possible to remove impurities with a gangue coming from these layers and from inserts of stone outstripping coal seams. It is also possible to remove the released iron sulphide particles. But, as practice shows wet enrichment methods (jigging, flotation) are often inaccurate. The concentrates contain certain amounts of gangue and sulphur compounds. This results in a transition to commercial products of mercury compounds.

The Institute of Mechanized Construction and Rock Mining, a Branch in Katowice conducts for several years the research on the deshaling method of dry run-of-mine. It uses possessed installation equipped with air-vibrating concentration table. This device, with good regulation, allows effective removal of these contaminants. There is therefore the possibility of deshaling the excavated

material and in addition removing mercury compounds that are found in the fractions with a high density.

This article discusses the sources and emissions of mercury, its content in hard coal and legal considerations regarding mercury emissions. Also presented are the preliminary results of research activities on mercury removal using a air-vibrating concentration table.

Streszczenie

Zawartość rtęci w węglach kamiennych jest stosunkowo niewielka. Jednak przy dużej ilości spalanego węgla w Polsce do atmosfery przedostają się jej znaczne ilości. Rtęć występuje głównie w pirycie i markazycie wchodzących w skład substancji mineralnej węgla. Występuje także w substancji organicznej węgla. Pewne, czasami znaczne, ilości rtęci znajdują się w warstwach stropowych i spągowych pokładów węglowych, które podczas eksploatacji trafiają do urobku węglowego. Podczas wzbogacania (przeróbki mechanicznej) istnieje możliwość usuwania zanieczyszczeń skałą płoną pochodzącą z tych warstw a także z wkładek kamiennych przerastających pokłady węglowe. Możliwe jest też usuwanie uwolnionych ziarn siarczków żelaza. Jak jednak pokazuje praktyka wzbogacania metodami mokrymi (osadzarki, flotacja) procesy te są często niedokładne. W koncentratkach pozostają pewne ilości skały płonnej i związków siarki. Skutkuje to przechodzeniem do produktów handlowych związków rtęci.

W Instytucie Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego w Oddziale Katowickim prowadzone są od kilku lat badania nad odkamienianiem urobku węglowego metodą suchą. Wykorzystuje się posiadaną instalację wyposażoną w wibracyjny powietrzny stół koncentracyjny. Urządzenie to, przy dobrym uregulowaniu, pozwala na skuteczne usuwanie wspomnianych zanieczyszczeń. Istnieje więc możliwość aby oprócz odkamieniania urobku usuwać związki rtęci, które znajdują się we frakcjach o dużej gęstości.

W niniejszym artykule omówiono źródła i wielkości emisji rtęci, jej zawartość w węglach kamiennych oraz uwarunkowania prawne dotyczące emisji rtęci. Przedstawiono też wstępne wyniki badań nad możliwościami usuwania rtęci przy wykorzystaniu wibracyjnego powietrznego stołu koncentracyjnego.

Słowa kluczowe:

węgiel energetyczny, sucha separacja, usuwanie rtęci z węgla, powietrzny wibracyjny stół koncentracyjny

Keywords:

steam coal, dry separation, removing mercury from raw coal, air-vibrating concentration table