



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Analiza możliwości zastosowania niskotemperaturowej
pirolizy do uwalniania rtęci z odpadów, w aspekcie
ograniczenia jej emisji do środowiska*

Autor: Marcelina Bury

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Piotr Burmistrz, prof. AGH

Promotor pomocniczy: dr inż. Tadeusz Dziok

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w
Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw

Kraków, 2023



AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

FIELD OF SCIENCE ENGINEERING AND TECHNOLOGY

SCIENTIFIC DISCIPLINE CHEMICAL ENGINEERING

DOCTORAL THESIS

*Analysis of the possibility of using low-temperature
pyrolysis to release mercury from waste, in terms of
reducing its emission to the environment*

Author: Marcelina Bury

First supervisor: dr hab. inż. Piotr Burmistrz, prof. AGH

Assisting supervisor: dr inż. Tadeusz Dziok

Completed in: University of Science and Technology in Krakow, Faculty of Energy
and Fuels, Department of Fuels Technology

Krakow, 2023

Składam serdeczne podziękowania

*Promotorowi pracy,
dr hab. inż. Piotrowi Burmistrzowi, prof. AGH,
za jego profesjonalizm, dzielenie się swoim doświadczeniem, poświęcony czas,
a także ogromne wsparcie i życzliwość.*

*Promotorowi pomocniczemu pracy,
dr inż. Tadeuszowi Dziokowi,
za zaangażowanie, okazaną pomoc i życzliwość przez cały okres współpracy,
a także dobry humor i pogodę ducha.*

*dr inż. Krzysztofowi Kogutowi,
za okazaną pomoc w korekcie edytorskiej mojej pracy dyplomowej*

Spis treści

Wstęp	7
1. Rtęć i jej znaczenie w gospodarczej działalności człowieka	9
1.1. Budowa i właściwości rtęci	9
1.2. Rtęć w środowisku i jej obieg w przyrodzie	11
1.3. Toksyczność rtęci i jej związków	12
1.4. Źródła emisji rtęci	12
1.5. Uwarunkowania prawne w zakresie emisji rtęci	15
2. Stałe paliwa alternatywne wytwarzane z odpadów	18
2.1. Analiza rynku oraz przegląd stanu prawnego dotyczącego paliw alternatywnych	18
2.2. Gospodarka odpadami	20
2.3. Produkcja i zastosowanie paliw alternatywnych	25
2.4. Charakterystyka paliw alternatywnych	30
2.5. Rtęć i inne pierwiastki ekotoksyczne w paliwach alternatywnych	31
3. Możliwości obniżenia emisji rtęci z procesów spalania paliw alternatywnych	34
3.1. Metody pierwotne (<i>pre-combustion</i>)	36
3.1.1. Selektywne górnictwo	36
3.1.2. Wzbogacanie węgla	36
3.1.3. Dodatek halogenków	36
3.1.4. Niskotemperaturowa piroliza	36
3.2. Metody wtórne (<i>post-combustion</i>)	37
3.2.1. Katalityczna selektywna redukcja tlenków azotu (SCR)	38
3.2.2. Odpylanie gazów spalinowych w elektrofiltrach	38
3.2.3. Odpylanie gazów spalinowych w filtrach tkaninowych	38
3.2.4. Usuwanie rtęci w procesie odsiarczania spalin	39
3.2.5. Iniekcja sorbentów pylistych do gazów spalinowych	39
3.2.6. Metody alternatywne	40

4.	Uwalnianie rtęci z paliw alternatywnych w procesie niskotemperaturowej pirolizy	42
5.	Teza, cel i zakres pracy	46
6.	Metodyka badań	48
6.1.	Materiał badawczy.....	48
6.1.1.	Próbki do badań porównawczych zawartości rtęci w analizowanych rodzajach odpadów.....	48
6.1.2.	Próbki odpadów użyte do zbadania wpływu parametrów procesowych na uwalnianie rtęci w procesie niskotemperaturowej pirolizy i wyznaczenia kinetyki procesu uwalniania rtęci	49
6.1.3.	Próbki odpadów do badań uwalniania pierwiastków ekotoksycznych w procesie niskotemperaturowej pirolizy	50
6.2.	Określenie składu frakcyjnego badanych próbek RDF.....	50
6.3.	Preparatyka próbek	50
6.4.	Analiza techniczna i elementarna.....	51
6.5.	Oznaczenie zawartości rtęci	52
6.5.1.	Charakterystyka metody oznaczania zawartości rtęci	52
6.5.2.	Weryfikacja metody oznaczenia zawartości rtęci	53
6.6.	Badanie korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu w odpadach.....	56
6.7.	Oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków ekotoksycznych	56
6.8.	Termiczna preparacja próbek	57
6.9.	Wyznaczenie kinetyki uwalniania rtęci z badanych próbek odpadów	58
7.	Wyniki badań i ich analiza	60
7.1.	Charakterystyka badanych próbek odpadów	60
7.2.	Ocena zawartości rtęci w badanych próbkach odpadów na tle paliw konwencjonalnych	62
7.3.	Analiza usuwania rtęci z wybranych rodzajów odpadów w procesie wstępnej preparacji termicznej.....	64
7.3.1.	Ocena wpływu temperatury na uwalnianie rtęci z analizowanych próbek odpadów	64
7.3.2.	Ocena wpływu czasu wytrzymywania próbki w końcowej temperaturze preparacji na skuteczność usuwania rtęci z analizowanych próbek odpadów	67
7.3.3.	Ocena wpływu natężenia przepływu gazu płuczącego na skuteczność uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów	70
7.3.4.	Dobór optymalnych parametrów dla procesu wstępnej preparacji termicznej dla poszczególnych rodzajów odpadów.....	71
7.4.	Kinetyka usuwania rtęci.....	73

7.5.	Analiza statystyczna pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu w odpadach.....	74
7.6.	Charakterystyka karbonizatów wytworzonych z wybranych próbek odpadów	76
7.6.1.	Określenie temperatury dla wytworzenia karbonizatów z badanych odpadów w procesie niskotemperaturowej pirolizy.....	76
7.6.2.	Charakterystyka karbonizatów	77
7.6.3.	Porównanie zawartości siarki i chloru.....	82
7.6.4.	Porównanie zawartości innych pierwiastków ekotoksycznych	83
7.7.	Ocena możliwości ograniczenia emisji w wyniku zastosowania niskotemperaturowej pirolizy odpadów	85
7.7.1.	Emisja rtęci	85
7.7.2.	Emisja CO ₂	87
7.7.3.	Emisja pierwiastków ekotoksycznych	88
	Podsumowanie.....	90
	Spis rysunków.....	93
	Spis tabel	96
	Literatura.....	98
	Załączniki	113

Wstęp

Problematyka emisji pierwiastków ekotoksycznych w sektorze paliwowo-energetycznym nabiera coraz większego znaczenia. Szczególnym przypadkiem jest rtęć, która uważana jest za jedno z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń. W środowisku naturalnym podlega ona obiegowi, dlatego każda ilość emitowanej do środowiska rtęci stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Rtęć jest emitowana do środowiska ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych. W Polsce, w 2021 roku, wielkość emisji rtęci i jej związków do powietrza wynosiła 8,49 Mg/rok, z czego emisja w procesach spalania paliw kopalnych stanowiła 6,42 Mg/rok, a emisja ze spalania odpadów 0,3 Mg/rok.

O ważności problemu świadczą inicjatywy podejmowane globalnie, dla sektorów gospodarki o największym udziale w emisji antropogenicznej rtęci i jej związków. Wprowadzane są również limity emisji rtęci w konkluzjach dotyczących najlepszych dostępnych technik BAT (ang. *Best Available Technology*) dla dużych obiektów energetycznego spalania. Od 2021 r. takie limity obowiązują w Unii Europejskiej. Istniejące regulacje prawne, a także zapisy Konwencji Rtęciowej wymagają ograniczenia emisji rtęci do atmosfery z instalacji przemysłowych.

W aspekcie emisji rtęci należy wspomnieć o intensywnie rozwijającym się sektorze paliw alternatywnych wytwarzanych na bazie odpadów. Te z pozoru ekologiczne paliwa mogą mieć porównywalną z węglem zawartość rtęci, a w niektórych przypadkach znacznie większą. Stosowanie paliw alternatywnych pochodzących z odpadów stwarza problemy dotyczące niejednorodności składu i niestabilności właściwości fizykochemicznych, problemy techniczne i eksploatacyjne, a także zagrożenia ekologiczne, związane ze zwiększoną emisją zanieczyszczeń, w tym rtęci. Energetyczne wykorzystanie paliw na bazie odpadów jest jednak uzasadnione, ponieważ składowanie frakcji odpadów komunalnych o cieple spalania wyższym niż 6 MJ/kg jest w Polsce zabronione, a ponadto składowanie odpadów na wysypiskach powoduje niekontrolowane uwalnianie rtęci do środowiska.

Istnieje szereg rozwiązań technologicznych, pozwalających na obniżenie emisji rtęci ze spalania paliw alternatywnych. Można je podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa polega na usuwaniu rtęci ze spalin i gazów poprocesowych (tzw. metody *post-combustion*), natomiast druga grupa polega na obniżeniu zawartości rtęci w paliwie przed jego wykorzystaniem (tzw. metody *pre-combustion*).

Obiecującą metodą usuwania rtęci przed procesem spalania jest niskotemperaturowa piroliza (wstępna preparacja termiczna). Badania nad przydatnością tego procesu jako metody przetwarzania wybranych rodzajów odpadów w celu wytworzenia użytecznych produktów prowadzone są na całym świecie w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym. Metoda pirolizy to innowacyjna technologia zagospodarowania odpadów komunalnych, pozwalająca na ograniczenie negatywnego wpływu odpadów na środowisko. Proces ten pozwala na wzrost kaloryczności paliwa, obniżenie zawartości chloru w paliwie, a także umożliwia znaczące obniżenie zawartości rtęci. Obecnie w Polsce nie ma instalacji do pirolizy stałych odpadów komunalnych na skalę przemysłową, a jedynie pilotażowa

instalacja do pirolizy odpadów RDF znajdująca się w Zakładzie Utylizacji Odpadów w Elblągu. Efektywna utylizacja odpadów stanowi wyzwanie o charakterze technologicznym, materiałowym i ekonomicznym.

Bardzo ważne jest określenie zachowania rtęci w procesie termicznego przekształcania odpadów. Do tej pory nie przeprowadzono jednak szczegółowych badań dotyczących uwalniania rtęci z odpadów, jak miało to miejsce w przypadku węgla lub biomasy roślinnej. W przypadku węgla analizowano wpływ temperatury, czasu przebywania, szybkości ogrzewania, składu i natężenia przepływu gazu płuczącego, a także formy występowania rtęci. Określono również energię aktywacji procesu uwalniania rtęci. Metoda ta nie została jednak zweryfikowana dla paliw alternatywnych, a uwzględniając ich znaczną różnorodność i źródła pochodzenia, skuteczność tej metody może być istotnie różna w porównaniu z węglami kamiennymi i brunatnymi. Ze względu na pochodzenie odpadów, które jest zupełnie inne niż w przypadku węgla (różne sposoby występowania rtęci), konieczne jest przeprowadzenie kompleksowych badań nad uwalnianiem rtęci z różnych rodzajów odpadów.

1. Rtęć i jej znaczenie w gospodarczej działalności człowieka

Rtęć to pierwiastek chemiczny, który w różnych postaciach był stosowany od starożytności, aż do czasów współczesnych. Archeolodzy znaleźli rtęć w egipskim grobowcu datowanym na 1500 rok p.n.e. Egipcjanie i Chińczycy używali cynobru, naturalnie występującego minerału zawierającego siarczek rtęci, jako czerwonego pigmentu, przez wieki przed narodzinami Chrystusa. W wielu cywilizacjach rtęć była używana do uspokojenia lub odpędzenia złych duchów. W XVI wieku rtęć elementarną w połączeniu z innymi związkami uważano za silny środek leczniczy. Rtęć i jej sole w różnych okresach stosowane były jako środki przeczyszczające, moczopędne oraz do płukania jelit w leczeniu raka jelita grubego. Silniejsze maści rtęciowe stosowano do zabijania pasożytów skórnych i kontrolowania swędzenia. Do czasu pojawienia się antybiotyków sole rtęci były kluczowym lekiem na kiłę i inne choroby weneryczne. W okresie poprzedzającym rewolucję przemysłową rtęć była szeroko stosowana do produkcji luster, a także filcowych kapeluszy futrzanych z futer królika, zająca, piżmaka, nuttii i bobra. Czasami wśród pracowników produkujących futrzane filcowe kapelusze zgłaszano syndrom „szalonego kapelusznika”, z objawami przypominającymi zatrucie rtęcią nieorganiczną, m.in. z drżeniem, nadmiernym ślinieniem czy drażliwością (Eisler, 2006). W XIX wieku rtęć stosowano w przemyśle chloro-alkalicznym, do produkcji sprzętu elektrycznego oraz jako medyczny środek antyseptyczny. Alchemicy uważali, że rtęć, którą kojarzyli z planetą Merkury, ma mistyczne właściwości i używali jej w swoich próbach transmutacji metali nieszlachetnych w złoto. Dziś pierwiastek ten zachowuje swój skrót Hg – nawiązanie do łacińskiej nazwy *hydrargyrum*, co oznacza płynne srebro (Mercury, 2023).

1.1. Budowa i właściwości rtęci

Rtęć jest pierwiastkiem z grupy metali przejściowych. To ciężki, srebrzysto-biały metal mający silny połysk, który jako jedyny w temperaturze pokojowej występuje w stanie ciekłym. Krzepnie w temperaturze $-38,89\text{ }^{\circ}\text{C}$ tworząc białe, ciągliwe ciało stałe, łatwo dające się kroić nożem. Wrze w temperaturze $357,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Habashi, 2013). Jest pierwiastkiem bardzo lotnym i może występować jako rtęć elementarna Hg^0 lub tworzyć związki na +1 oraz +2 stopniu utlenienia.

Rtęć elementarna w wilgotnym powietrzu powoli pokrywa się warstwą tlenku rtęci i w konsekwencji staje się bardziej matowa. Przy ogrzewaniu w powietrzu lub tlenie przekształca się w czerwony tlenek rtęci, który w trakcie dalszego ogrzewania w wyższych temperaturach rozkłada się na rtęć i tlen (Eisler, 2006). Ta forma rtęci występowała w tradycyjnych termometrach i barometrach. Ma również inne zastosowania w dziedzinie stomatologii, oświetlenia i górnictwa. Może przybierać postać gazową i jest uwalniana do atmosfery jako gaz podczas spalania paliw kopalnych. Rtęć

pierwiastkowa w postaci ciekłej jest raczej obojętna i nietrująca, natomiast jej pary są silnie toksyczne. W związkach rtęci na +1 stopniu utlenienia występuje dimetryczny jon Hg_2^{2+} , który zawiera wiązania kowalencyjne Hg–Hg. Najważniejszymi związkami rtęci na +1 stopniu utlenienia są połączenia z fluorowcami, np. Hg_2Cl_2 , Hg_2F_2 i kwasami tlenowymi, np. $Hg_2(NO_3)_2$, Hg_2SO_4 . Jony rtęci (I-wartościowe) charakteryzują się raczej niską toksycznością. Rtęć na +2 stopniu utlenienia tworzy liczne i trwałe kompleksy. Ważne związki rtęci na +2 stopniu utlenienia to: HgO , sole kwasów tlenowych, np. $Hg(NO_3)_2$, dihalogenki, zasadowe sole i związki zawierające azot oraz związki kompleksowe (Prokopowicz, 2006). Dodatkowo rtęć posiada zdolności do tworzenia bardzo ważnej grupy związków metaloorganicznych typu $RHgX$, $RHgR'$, gdzie R i R' są rodnikami alkilowymi lub aryłowymi. Przykładem może być metylortęć, fenylortęć, dimetylortęć. Połączenia te są trwałe i nie dysocjują w wodzie ani w słabych kwasach i zasadach. Ta forma rtęci jest uważana za najbardziej toksyczną. Metylortęć gromadzi się w rybach i skorupiakach, a także ma najwyższą biodostępność w porównaniu z innymi formami. Narażenie ludzi i dzikich zwierząt na MeHg występuje głównie w wyniku spożycia skażonych ryb i owoców morza (Driscoll i in., 2013). Dowody potwierdzają, że MeHg jest bardziej toksyczna niż rtęć nieorganiczna (McElwee & Freedman, 2011).

W tabeli 1.1. przedstawiono najważniejsze właściwości fizykochemiczne rtęci (Gworek & Rateńska, 2009; Zulaikhah i in., 2020).

Tabela 1.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne rtęci (opracowanie własne na podstawie (Gworek & Rateńska, 2009; Habashi, 2013; Zulaikhah i in., 2020))

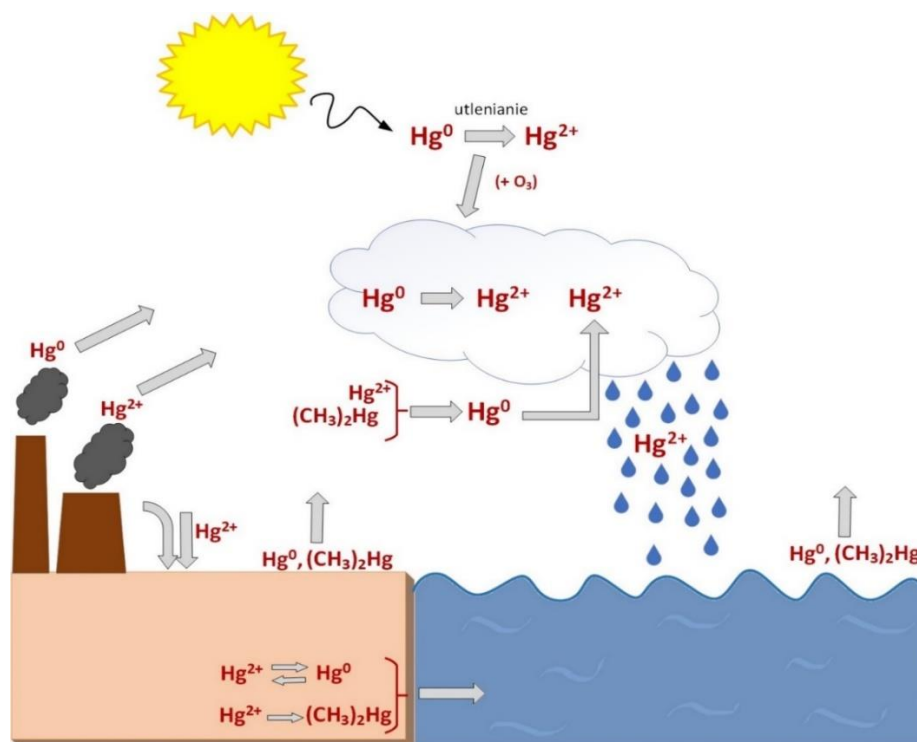
	Wartość	Jednostka
Liczba masowa	80,00	–
Masa atomowa	200,59	u
Numer grupy, okres, blok energetyczny	XII, VI, d	–
Konfiguracja elektronowa uproszczona	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	–
Liczba izotopów	33	–
Gęstość w 0 °C	13,5956	$\frac{g}{cm^3}$
Temperatura wrzenia	357,3	°C
Temperatura topnienia	-38,89	°C
Ciepło właściwe w 0 °C	0,1397	$\frac{J}{g \cdot K}$
Ciepło topnienia	11,807	$\frac{J}{g}$
Ciepło parowania w 357,3 °C	59,453	$\frac{kJ}{mol}$
Przewodność cieplna w 17 °C	0,082	$\frac{W}{cm \cdot K}$
Twardość wg skali Mohsa	1,5	–
Lepkość w 0 °C	1,685	mPa · s
Napięcie powierzchniowe	$480,3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{N}{cm}$

Jedną ze szczególnych właściwości rtęci jest możliwość rozpuszczania wielu metali tworząc związki zwane amalgamatami. Złoto, srebro i cyna rozpuszczają się w rtęci już w temperaturze pokojowej, a najbardziej odporne na działanie rtęci są żelazowce i platynowce (Seńczuk, 1999). W zwykłych warunkach amalgamaty bywają stałe lub ciekłe, w zależności od rodzaju i zawartości składników. Prężność par rtęci nad amalgamatem jest bardzo niska, jednak wszystkie amalgamaty rozkładają się w wyższej temperaturze. Ponadto rtęć odparowuje, podczas gdy drugi metal jako mniej lotny

pozostaje. W metodach oznaczania rtęci właściwość ta jest wykorzystywana po wcześniejszym wydzieleniu jej z analizowanego materiału do izolacji i zatężania rtęci (Prokopowicz, 2006).

1.2. Rtęć w środowisku i jej obieg w przyrodzie

Zawartość rtęci w środowisku naturalnym wynika z czynników naturalnych oraz antropogenicznych. Rtęć jest pierwiastkiem, który podlega w środowisku obiegowi przedstawionemu na rys. 1.1. Związki rtęci dostają się do różnych komponentów środowiska, tj. gleby, powietrza, wody, a następnie ulegają w nich kumulacji. Występowanie rtęci w powietrzu atmosferycznym jest związane ze stopniem lotności jej związków i temperaturą otoczenia. W odróżnieniu od innych metali zanieczyszczających atmosferę, które głównie występują zawieszone na cząstkach stałych, rtęć występuje w powietrzu, przede wszystkim w postaci gazowej, ze względu na swoje specyficzne właściwości. Pod wpływem promieniowania słonecznego oraz w wyniku przemian biochemicznych powstaje Hg^0 oraz $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. W atmosferze Hg^0 utlenia się pod wpływem ozonu, tlenu cząsteczkowego, chloru, rodników lub dwutlenku azotu do Hg^{2+} (Gworek & Rateńska, 2009). Wraz z opadami atmosferycznymi rtęć opada na powierzchnię Ziemi w postaci jonu Hg^{2+} . Rtęć z powietrza osadza się głównie do wody w procesie suchej i mokrej depozycji jako reaktywna rtęć gazowa (Paige Wright i in., 2016; Sather i in., 2021). Po osadzeniu rtęci może powstać bardzo silna neurotoksyna, którą jest metylortęć (Evers, 2018). Jest trwałą formą rtęci o niskim współczynniku eliminacji i wysokim poziomie wchłaniania do krwioobiegu (do 95%) (Elsayed i in., 2020). Organizmy wodne łatwo absorbują metylortęć, która następnie ulega bioakumulacji i biomagnifikacji w wodnym łańcuchu pokarmowym (Al-Ansari i in., 2017; Hammerschmidt & Fitzgerald, 2006). Szacuje się, że od 70 do 100% rtęci obecnej w rybach występuje w postaci metylortęci (Authman i in., 2015).



Rys.1.1. Schemat obiegu rtęci w przyrodzie (opracowanie własne na podstawie (Gworek & Rateńska, 2009)).

1.3. Toksyczność rtęci i jej związków

Toksyczność oraz szkodliwy wpływ rtęci na zdrowie człowieka zależy od postaci chemicznej tego pierwiastka, dawki i czasu ekspozycji, drogi wnikania do organizmu (droga pokarmowa, oddechowa, wchłanianie przez skórę), a także od wieku osoby narażonej (Mercury toxicity, 2023). Narządem docelowym dla wdychanych oparów rtęci jest przede wszystkim mózg. Rtęć i jej sole uszkodzają głównie błonę śluzową jelit oraz nerki, podczas gdy metylortęć szeroko rozprzestrzenia się po całym organizmie (Berlin & Ullberg, 1963).

Rtęć elementarna jest wchłaniana głównie przez układ oddechowy (World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, 1991). Narażenie na rtęć elementarną może początkowo powodować metaliczny posmak w ustach, ale po narażeniu na dużą ilość substancji może rozwinąć się kaszel, duszność, ucisk w klatce piersiowej, letarg, niepokój, gorączka i objawy zapalenia płuc. Jeśli poziomy narażenia są wysokie, pojawiają się objawy i oznaki ze strony ośrodkowego układu nerwowego z drżeniem całego ciała (Langford & Ferner, 1999). Drżenie, początkowo obejmujące mięśnie twarzy, stopniowo staje się coraz bardziej wyraźne i zaczyna również wpływać na kończyny. Pismo ręczne staje się nieczytelne, z pominięciem liter, a ostatecznie całych słów. Ponadto, w najcięższych przypadkach, narażenie na rtęć elementarną powoduje uszkodzenie nerek, niewydolność oddechową, a nawet śmierć. Ze względu na swoją rozpuszczalność rtęć elementarna może przenikać przez błony komórkowe, a także barierę krew-mózg i łożysko.

Narażenie na rtęć nieorganiczną skutkuje zatruciami w postaci ostrego zapalenia przewodu pokarmowego z wymiotami i biegunką oraz objawami ostrej niewydolności nerek (Kot K. i in., 2016).

Metylortęć, w przeciwieństwie do innych form rtęci, jest stabilna i jej powolny rozkład następuje w wyniku demetylacji (przez mikroorganizmy), fotolizy lub innych procesów abiotycznych (Wang i in., 2020). Metylortęć ma długi okres półtrwania, który wynosi od 32 do 164 dni, a główną drogą eliminacji jest demetylacja i wydalanie z kałem (Luo i in., 2020). Poza tym przenika ona do mleka matki, co może powodować narażenie noworodków i niemowląt (Costa i in., 2016). Metylortęć reaguje z grupami sulfhydrylowymi, zakłócając strukturę i funkcję komórkową (Bernhoft, 2012). Jest neurotoksyną, która może wpływać na ośrodkowy układ nerwowy i powodować utratę mowy, słuchu i wzroku (Cunningham i in., 2019). Może również powodować uszkodzenie układu sercowo-naczyniowego (Anual i in., 2018). Ponadto, ze względu na wysoką zdolność przenikania przez błony plazmatyczne, może również przedostawać się przez łożysko. Narażenie płodu na metylortęć może spowodować przedwczesny poród oraz upośledzenie umysłowe i fizyczne noworodka (Budnik & Casteleyn, 2019). Narażenie niemowląt i małych dzieci na niskie poziomy metylortęci może mieć negatywny wpływ na ich rozwój, zdolności uczenia się i zachowania (Kimáková i in., 2018).

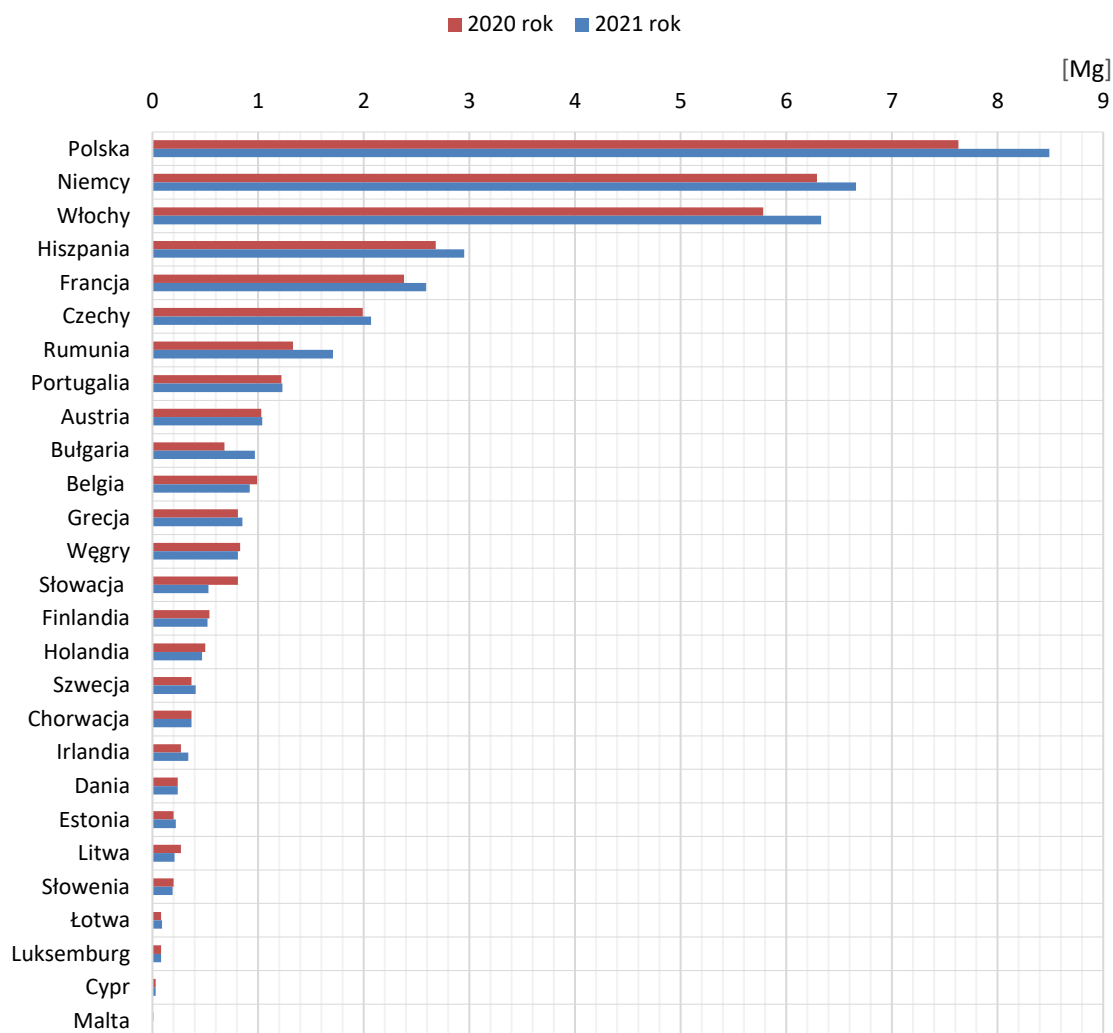
1.4. Źródła emisji rtęci

Rtęć jest uwalniana do atmosfery ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych, tj. związanych z działalnością człowieka. Do źródeł naturalnej emisji rtęci należy zaliczyć parowanie z powierzchni ziemi oraz zbiorników wodnych, wybuchy wulkanów i procesy geotermalne, wietrzenie skał i gleb oraz spalanie biomasy. Całkowita emisja rtęci ze źródeł naturalnych szacowana jest na około 5207 Mg/rok (Pirrone i in., 2010). Największe źródło antropogenicznej emisji rtęci stanowi produkcja złota (Q. Wu i in., 2018) a w szczególności procesy wydobywania na małą skalę, gdzie do jego wiązania w amalgamat wykorzystuje się rtęć metaliczną. Drugim co do wielkości źródłem antropogenicznej emisji rtęci są procesy spalania paliw kopalnych a w szczególności węgla. Ponadto znaczące ilości rtęci emitowane są

w procesach produkcji metali (Wang i in., 2016), w tym hutnictwie stali (QingRu i in., 2017), cementu (Wang i in., 2016), zagospodarowania odpadów a także w przemyśle chloro-alkalicznym (Busto i in., 2013).

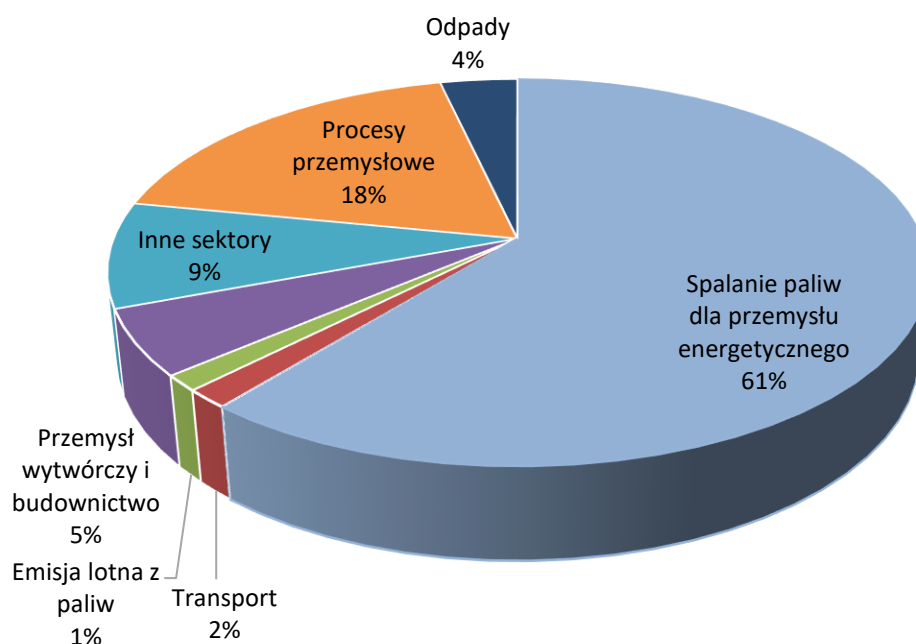
Globalna wielkość emisji rtęci do atmosfery spowodowana działalnością człowieka szacowana jest na 2220 Mg/rok (UNEP, 2018). Ilość rtęci wyemitowanej bezpośrednio do atmosfery w wyniku działalności antropogenicznej stanowiła około 30% światowych emisji rtęci. Kraje azjatyckie, zwłaszcza w Azji Południowo-Wschodniej, takie jak Chiny i Indie, dominują w całkowitej światowej antropogenicznej emisji rtęci (Zhao i in., 2019). Jako główne źródła antropogeniczne wskazano wydobycie złota metodą rzemieślniczą w małej skali - ASGM (*Artisanal and Small-Scale Gold Mining*), odpowiadając za 37% całkowitej antropogenicznej emisji rtęci do atmosfery na świecie, a także spalanie węgla i innych paliw kopalnych do produkcji energii i ciepła w elektrowniach oraz w kotłach przemysłowych i mieszkalnych, odpowiadając za 21% całkowitej emisji rtęci na świecie. Innymi znaczącymi przemysłowymi źródłami emisji rtęci do atmosfery była produkcja metali nieżelaznych (15%), produkcja cementu (10%), odpady z produktów konsumpcyjnych (głównie składowiska 7%), przemysł chloro-alkaliczny (0,7%) oraz rafinacja ropy naftowej (0,6%) (UNEP, 2018).

W Europie podjęte zostały działania, których celem jest zakończenie używania rtęci w procesach przemysłowych i produktach. W 2021 roku w krajach Unii Europejskiej wyemitowano ze źródeł antropogenicznych 41 Mg rtęci i było to więcej o 6,7% w porównaniu z rokiem 2020. Wśród państw charakteryzujących się największą emisją rtęci znalazły się: Polska, Niemcy i Włochy, emitując ponad połowę rtęci pochodzącej z Unii Europejskiej, tj. około 21,5 Mg. Najmniejszą emisję odnotowano w Luksemburgu, na Łotwie, Cyprze i na Malcie (EMEP, 2023). Spośród 27 państw Unii Europejskiej, tylko w przypadku 7 nastąpiło obniżenie emisji rtęci w roku 2021, w porównaniu z rokiem 2020. W pozostałych 20 państwach, nastąpił wzrost emisji rtęci. Na rys. 1.2. przedstawiono porównanie wielkości emisji rtęci we wszystkich 27 krajach Unii Europejskiej w latach 2020 i 2021.



Rys. 1.2. Porównanie wielkości emisji rtęci w krajach Unii Europejskiej w 2020 i 2021 roku [Mg] (opracowanie własne na podstawie danych z (EMEP,2023)).

W Polsce wielkość krajowej emisji rtęci w 2021 roku wynosiła 8,49 Mg/rok (KOBiZE 2023), zatem w stosunku do 2020 roku odnotowano wzrost o 10,13%. Udział emisji z poszczególnych sektorów w emisji krajowej rtęci w 2021 roku przedstawiono na rys. 1.3. Warto wspomnieć, że udział w emisji rtęci sektora wytwarzania energii wynosi 78%, z czego spalanie paliw dla przemysłu energetycznego – 61%.



Rys. 1.3. Udział najbardziej istotnych sektorów w emisji krajowej rtęci w roku 2021 (opracowanie własne na podstawie (KOBiZE 2023))

1.5. Uwarunkowania prawne w zakresie emisji rtęci

Aby rozwiązać globalny problem zanieczyszczenia rtęcią, w 2013 r. Organizacja Narodów Zjednoczonych (ONZ) wystąpiła z inicjatywą wprowadzenia tzw. Konwencji z Minamaty (Konwencji Rtęciowej), mającej na celu ograniczenie i docelowo wyeliminowanie rtęci i jej związków z działalności gospodarczej człowieka (UNEP, 2018). Kilka lat trwały prace nad tym dokumentem. Do tej pory Konwencją ratyfikowało 140 państw (Mercury convention). Polska podpisała Konwencję 24 września 2014 roku (Ustawa o ratyfikacji Konwencji z Minamaty) a 30 września 2021 roku pomyślnie złożyła dokument ratyfikacyjny. Konwencja odnosi się głównie do następujących obszarów: podaż i handel rtęcią, emisje do powietrza i uwolnienia rtęci do wody i gleby, kontrola produktów zawierających i procesów wykorzystujących rtęć lub produktów z jej zawartością, gospodarka odpadami zawierającymi rtęć, składowanie, zanieczyszczenia terenu rtęcią, aspekty zdrowotne, raportowanie oraz mechanizmy finansowe.

Istotnym elementem zapisów Konwencji są wymagania, które dotyczą emisji do powietrza. Zobowiązano strony do podjęcia środków mających na celu kontrolę emisji rtęci w odniesieniu do wymienionych w załączniku D kategorii, tzw. kluczowych źródeł emisji, którymi są: elektrownie węglowe, kotły przemysłowe opalane węglem, procesy wytopienia i prażenia w produkcji metali nieżelaznych, instalacje spalania odpadów, a także instalacje do produkcji cementu. Strony posiadające istotne źródła emisji zobowiązane są do prowadzenia kontroli i inwentaryzacji emisji rtęci z tych obiektów. W ramach działań na rzecz kontroli emisji rtęci, strony są zobowiązane do wdrażania środków, m.in. poprzez przygotowanie krajowych planów kontroli emisji, w których wskazane zostaną niezbędne do podjęcia działania.

Kontrola źródeł emisji rtęci z nowych obiektów powinna odbywać się poprzez stosowanie najlepszych dostępnych technik BAT (*Best Available Techniques*) oraz najlepszych środowiskowych praktyk BEP (*Best Environmental Practices*). W przypadku istniejących już obiektów, do krajowego

planu kontroli emisji powinno włączyć się jedno lub więcej z zaleconych działań: określenie strategii redukcji emisji ze znaczących źródeł, określenie dopuszczalnej wartości emisji oraz jeżeli to możliwe, zredukowanie tej wartości, stosowanie BAT i BEP do monitorowania emisji rtęci lub zastosowanie innych alternatywnych rozwiązań w celu jej obniżenia. W tabeli 1.2. przedstawiono dopuszczalne poziomy emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego, brunatnego oraz odpadów w roku 2021. Dyrektywa określa również częstotliwość monitorowania emisji rtęci. Dla instalacji o mocy poniżej 300 MW jest to pomiar okresowy raz na sześć miesięcy, dla instalacji o mocy powyżej 300 MW oraz dla instalacji spalania odpadów jest to pomiar ciągły (BAT-LCP, 2021).

Tabela 1.2. Powiązane z BAT (BAT-AEL, ang. *Best Available Techniques Associate Emission Level*) poziomy emisji rtęci do powietrza ze spalania paliw stałych.

Paliwo	Moc cieplna obiektu energetycznego spalania [MW]	Średnia zawartość rtęci w spalinach [$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$] (spaliny suche, 6%O ₂)	
		Nowy obiekt	Istniejący obiekt
Węgiel kamienny	<300	<1-3	<1-9
	>300	<1-2	<1-4
Węgiel brunatny	<300	<1-5	<1-10
	>300	<1-4	<1-7
Odpady	wszystkie wielkości	<5-20	<5-20

Obecnie w Polsce istnieją następujące źródła informacji i danych ilościowych niezbędnych do wypełnienia obowiązków sprawozdawczych wynikających z postanowień Konwencji Minamata w sprawie rtęci:

- Europejski Rejestr Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń (E-PRTR), w formie publicznej elektronicznej bazy danych. W ramach bazy znajdują się wyłącznie instalacje spełniające kryteria rozporządzenia WE nr 166/2006 i przekraczające odpowiednie progi E-PRTR, głównie są tam tylko największe zakłady w kraju. W bazie znajdują się m.in. rtęć i jej związki. Zgłoszono uwolnienia zanieczyszczeń do powietrza, wody i gleby oraz transfery zanieczyszczeń poza teren zakładu. Dla rtęci wartości progowe uwolnień zanieczyszczeń wynoszą: uwolnienia do powietrza - 10 kg/rok, uwolnienia do wody - 1 kg/rok, uwolnienia do gleby - 1 kg/rok. W przypadku, gdy zakład przekroczy podane wartości progowe, jest zobowiązany do raportowania swoich uwolnień zanieczyszczeń. Dane raportowane są corocznie, począwszy od 2007 roku.
- Krajowa baza danych o emisjach, prowadzona przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE), działająca na mocy ustawy o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji (Dz.U. 2022 poz.673, 2022). Krajowa baza to system informatyczny zawierający bazę danych, w której gromadzone są dane dotyczące emisji gazów cieplarnianych oraz innych substancji, w tym rtęci. Baza zawiera unikalne informacje o źródłach emisji wraz z lokalizacją źródeł i parametrami pracy poszczególnych instalacji. Baza dostarcza dokładnych informacji na podstawie rzeczywistych danych przekazywanych przez operatorów instalacji w ramach rocznego obowiązku sprawozdawczego. Dane mogą być udostępnione na podstawie pisemnego wniosku w trybie przepisów regulujących dostęp do danych o środowisku.
- tzw. bazy opłat istniejące w Urzędach Marszałkowskich w 16 województwach. Bazy te służą do wnoszenia opłat za korzystanie ze środowiska przez zakłady, które z niego korzystają. Opłatę

za korzystanie ze środowiska ponosi się m.in. za emisję gazów lub pyłów do powietrza oraz wprowadzanie ścieków do wód lub do gleby. Operatorzy obiektów, wnosząc opłatę, składają również sprawozdania o łącznej ilości uwolnionych zanieczyszczeń do powietrza, wody lub ziemi.

- krajowa inwentaryzacja emisji zanieczyszczeń, która jest przygotowywana przez Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE) na potrzeby statystyki krajowej, wymogów Unii Europejskiej oraz zobowiązań wobec organizacji międzynarodowych w ramach Unii Europejskiej, Eurostatu i Europejskiej Agencji Środowiska (EEA) oraz Konwencji Narodów Zjednoczonych o transgranicznym zanieczyszczeniu powietrza na dalekie odległości (LRTAP), Europejskiej Komisji Gospodarczej ONZ (EKG ONZ) oraz europejskiego programu EMEP. Ogólnokrajowa inwentaryzacja obejmuje m.in. metale ciężkie, w tym rtęć (Warszawa, 2017).

2. Stałe paliwa alternatywne wytwarzane z odpadów

Polityka dekarbonizacji będzie powodować stopniowe zmniejszanie zużycia węgla i zastępowanie go innymi rodzajami paliw. Przewiduje się, że w Polsce oraz krajach o znaczącym udziale węgla w ich miksach energetycznych m.in. Australia, Chiny, Niemcy, USA wzrastać będzie wykorzystanie paliw alternatywnych na bazie odpadów (Dastjerdi i in., 2019; Mukherjee i in., 2020; Wasielewski & Nowak, 2019; K. Weber i in., 2020) oraz ilość energii produkowanej w spalarniach odpadów komunalnych (Brunner & Rechberger, 2015; Hu i in., 2018a; Ouda i in., 2016; Scarlat i in., 2019; Wojdyga i in., 2014). Te zaawansowane technologie mogą wytwarzać znaczne ilości ciepła i energii z odpadów, zmniejszając w ten sposób szereg poważnych problemów środowiskowych związanych z gospodarką odpadami stałymi (Lipu i in., 2013) oraz zmniejszając wykorzystanie paliw kopalnych, które uwalniają gazy cieplarniane i powodują globalne ocieplenie oraz zmiany klimatyczne (Srivastava i in., 2020).

Paliwo alternatywne definiowane jest jako paliwo stałe, wytworzone z odpadów innych niż niebezpieczne w procesie przetwarzania i homogenizacji, w celu wykorzystania odzysku energii w spalarni lub współspalarni odpadów, spełniające wymagania techniczne klasyfikacji, według specyfikacji wymienionych w PN-EN ISO 21640:2021-10, „Stałe paliwa wtórne – Specyfikacje i klasy”.

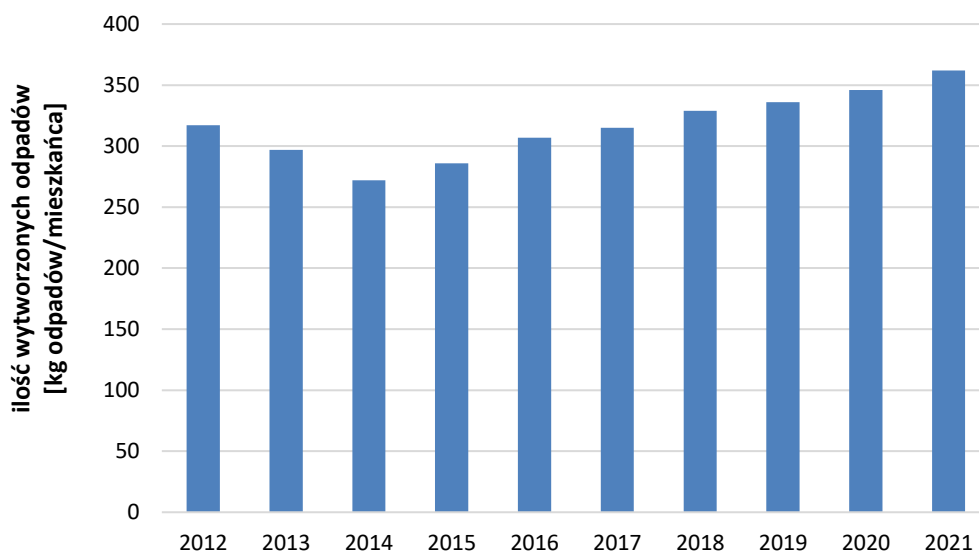
2.1. Analiza rynku oraz przegląd stanu prawnego dotyczącego paliw alternatywnych

Powszechnie wiadomo, że kraje rozwijające się produkują odpady w szybkim tempie, ponieważ wskaźnik wytwarzania odpadów zależy od dobrobytu gospodarczego i społecznego danego kraju. Szybki wzrost liczby ludności, podwyższone standardy życia, rozwój gospodarczy, rosnąca urbanizacja są najważniejszymi przyczynami szybkiego wytwarzania stałych odpadów komunalnych. Stanowią one poważne zagrożenie dla środowiska, a także powodują problemy społeczno-ekonomiczne, jeśli nie zostaną skutecznie usunięte lub poddane recyklingowi (Malinauskaite i in., 2017). Świat doświadczył ogromnego wzrostu liczby ludności z 3,1 miliarda w 1960 r. do 8 miliardów w 2022 r. (Ludność na świecie, 2022). Ta zwiększona populacja odgrywa główną rolę w produkcji ogromnej ilości stałych odpadów komunalnych i wygenerowała w 2020 roku 2,24 mld Mg odpadów stałych, co daje wskaźnik 0,79 kg odpadów/osobę/dzień. Szacuje się, że w 2050 roku roczna produkcja odpadów wyniesie 3,88 mld ton i będzie to wzrost o 73% w porównaniu do roku 2020 r. Globalna produkcja odpadów wyniesie średnio 1,09 kg odpadów na mieszkańca dziennie (Silpa Kaza i in., 2021).

Regionem generującym najwięcej odpadów komunalnych jest Azja Wschodnia i region Pacyfiku. Chiny jako kraj najbardziej zaludniony wytwarzają najwięcej odpadów komunalnych na świecie – ponad 15% (395 milionów ton rocznie) (Bank Światowy, 2022). W przeliczeniu na ilość generowanych

odpadów komunalnych na mieszkańca, Stany Zjednoczone i Dania wytwarzają ich ponad 800 kilogramów rocznie (Statista, 2023).

W Polsce, w roku 2021, łączna masa wytworzonych odpadów komunalnych wyniosła 13,7 mln Mg, co stanowiło wzrost o 4,2% w stosunku do roku poprzedniego. Analiza danych wykazała, że w przeliczeniu na jednego mieszkańca Polski przypadało średnio 360 kg wytworzonych odpadów komunalnych, czyli o 16 kg więcej niż w roku poprzednim (patrz rys. 2.1.), przy czym w miastach było to 409 kg (o 17 kg więcej niż w roku poprzednim), a na obszarach wiejskich – 288 kg (o 16 kg więcej niż w roku poprzednim) (Eurostat, 2023).



Rys. 2.1. Wytwarzanie odpadów komunalnych w Polsce w latach 2012-2021 (opracowanie własne na podstawie (Eurostat, 2023)).

W 2018 roku państwa członkowskie i instytucje UE zobowiązały się do przestrzegania przepisów, które mają na celu zapobieganie powstawaniu odpadów w gospodarstwach domowych a także zwiększenie poziomu recyklingu. Przepisy te są częścią czterech dyrektyw: dyrektywy w sprawie odpadów (WFD - *Waste Framework Directive*) dyrektywy w sprawie składowania odpadów (LD - *Landfill Directive*), dyrektywy w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych (PPWD - *Packaging and Packaging Waste Directive*) oraz dyrektywy w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko (SUP - *Single Use Plastic Directive*). Wszystkie państwa członkowskie powinny były dokonać transpozycji przyjętych przepisów do prawa krajowego do lipca 2020 roku. Na rys.2.2 przedstawiono dokładny harmonogram obowiązkowej zbiórki selektywnej w UE.



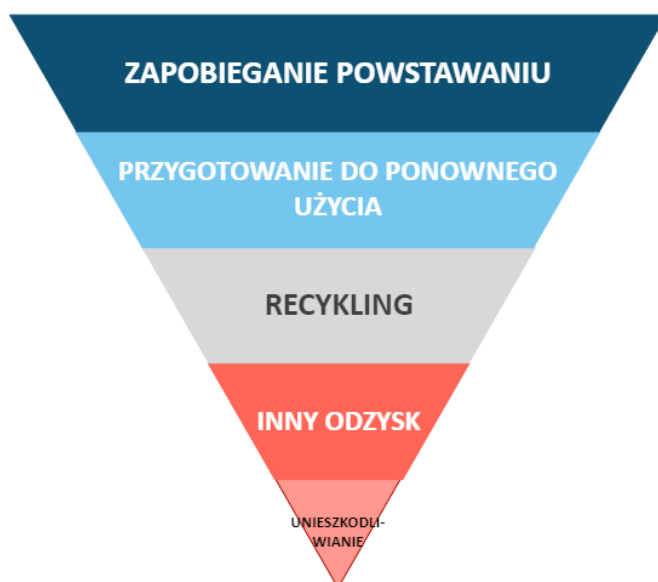
Rys. 2.2. Harmonogram selektywnej zbiórki odpadów w UE (opracowanie własne na podstawie (EEB, 2023)).

Zgodnie z artykułem 10(2) dyrektywy w sprawie odpadów (WFD - *Waste Framework Directive*), gospodarstwa domowe oraz instytucje prywatne i publiczne mają obowiązek selektywnej zbiórki stałych odpadów komunalnych. Żeby ułatwić ich przygotowanie do ponownego użycia, recykling i inne formy odzysku zgodne z hierarchią postępowania z odpadami, poszczególne rodzaje odpadów nie mogą być ze sobą mieszane. W Polsce, z gospodarstw domowych odebrano 11,7 mln Mg odpadów, co stanowiło 85,8% wszystkich wytworzonych odpadów komunalnych. Spośród zebranych 13,7 mln Mg odpadów komunalnych, w sposób selektywny zebrano 5,4 mln Mg odpadów. W porównaniu z 2020 r. oznacza to 9,3% wzrost ilości odpadów komunalnych zebranych selektywnie.

2.2. Gospodarka odpadami

Gospodarka odpadami komunalnymi znajduje się obecnie w fazie dynamicznego rozwoju, a jednocześnie stoi przed poważnymi wyzwaniami, które wynikają z sukcesywnego wprowadzania zasad gospodarki cyrkularnej (Fan i in., 2020), która będzie kluczowym kierunkiem na przyszłość.

W Polsce została ona zdefiniowana jako koncepcja, w której produkty, materiały i surowce powinny pozostawać w obiegu jak najdłużej. Ponadto wytwarzanie odpadów powinno być zminimalizowane, a powstałe odpady powinny być zagospodarowane, zgodnie z hierarchią sposobów postępowania z odpadami (rys. 2.3.). Problematyka produkcji i wykorzystania paliw pochodzących z odpadów jako elementu gospodarki odpadami komunalnymi jest ważnym obszarem zainteresowania Komisji Europejskiej i istotnym elementem planu transformacji w kierunku gospodarki cyrkularnej w Unii Europejskiej.

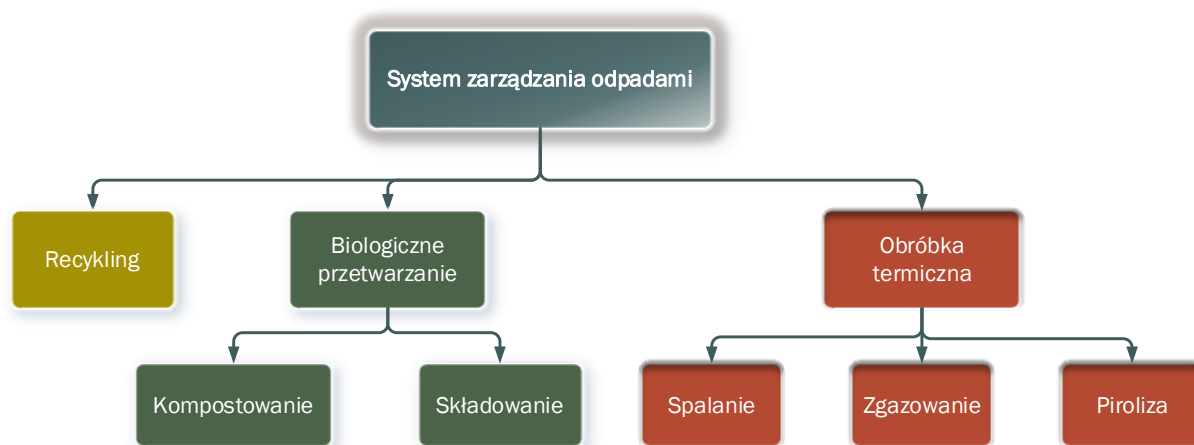


Rys. 2.3. Hierarchia sposobów postępowania z odpadami (opracowanie własne na podstawie (Ustawa o odpadach, 2012)).

Z piramidy priorytetów gospodarki odpadami wynika, że podstawowym jej założeniem jest unikanie powstawania odpadów a w razie niemożności spełnienia tego wymagania, konsekwentne zmniejszanie ilości ich powstawania. Ponowne wykorzystanie (bez dalszego przetwarzania) i recykling (przetwarzanie materiałów odpadowych w celu wytworzenia takich samych lub innych produktów) utrzymuje materiały w gospodarce produkcyjnej i przynosi korzyści dla środowiska poprzez zmniejszenie zapotrzebowania na nowe materiały oraz przetworzenie odpadów. W przypadku, gdy recykling nie jest możliwy, kolejnym założeniem hierarchii sposobów postępowania z odpadami jest odzysk materiałów i termiczne przetwarzanie odpadów na energię, która zostanie wprowadzona z powrotem do gospodarki. Do tego celu można wykorzystać proces pirolizy, zgazowania lub spalania. Niektóre materiały mogą nie być odpowiednie do ponownego użycia, recyklingu lub odzysku energii, dlatego wymagają obróbki, aby zminimalizować ich wpływ na środowisko i zdrowie. Ostatnim działaniem jest unieszkodliwianie odpadów poprzez składowanie lub ich spalanie bez odzysku energii. Metoda składowania odpadów może zanieczyszczać wodę, glebę oraz powietrze (Talalaj & Walery, 2015). Ten ostatni krok w hierarchii jest zatem ostatecznością i dotyczy wyłącznie odpadów, których powstawania nie udało się uniknąć, a także niemożliwy był ich odzysk.

Gospodarka odpadami komunalnymi nadal stoi przed poważnymi wyzwaniami ze względu na ograniczone zasoby, przestarzały sprzęt i technologie, a także brak pełnego wdrożenia odpowiednich przepisów (Aid i in., 2017). Przedstawiony na rysunku 2.4. system gospodarki odpadami obejmuje trzy metody postępowania z odpadami: recykling, przetwarzanie biologiczne i termiczne (Sipra i in., 2018).

Ważne jest, aby najpierw wybrać materiał nadający się do recyklingu z odpadów, a następnie odzyskać energię z pozostałych odpadów.



Rys.2.4. System gospodarki odpadami (opracowanie własne na podstawie (Sipra i in., 2018))

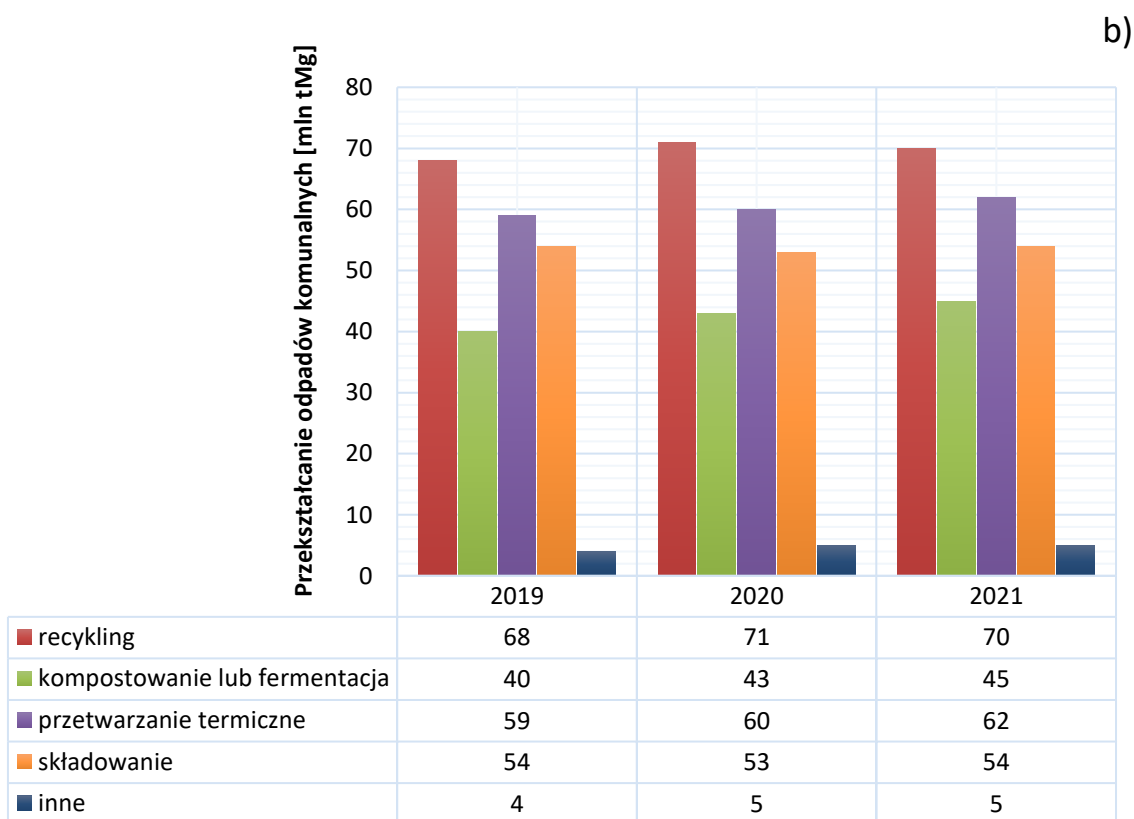
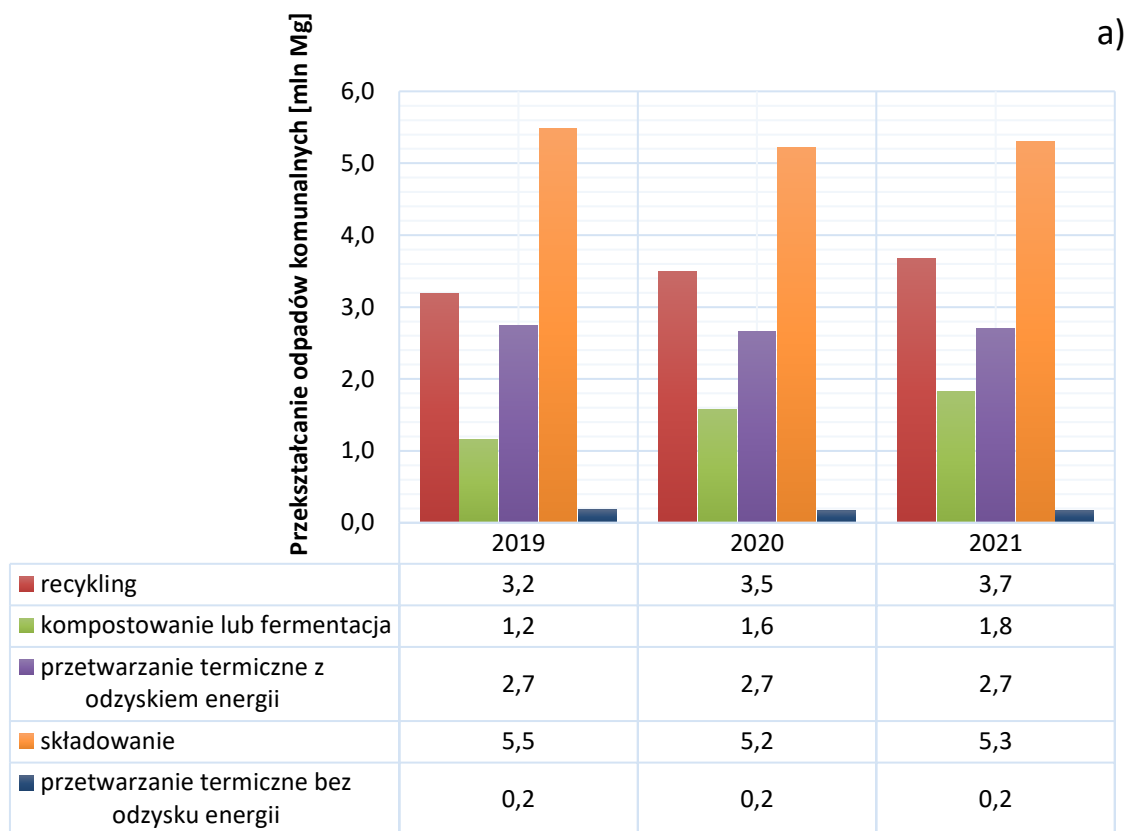
Coraz więcej krajów na całym świecie rozwija i stosuje technologie Waste-to-Energy (WtE), aby poradzić sobie ze stale rosnącą ilością wytwarzanych odpadów komunalnych. Odzyskiwanie energii jest bardziej pożądaną opcją w stosunku do ostatecznego unieszkodliwiania. Problemy powstałe z powodu istnienia MSW mogą być znacząco złagodzone poprzez przyjęcie przyjaznych dla środowiska technologii przetwarzania odpadów, takich jak spalanie (Ściążko & Nowak, 2017), piroliza (Jha & Kannan, 2021; Poskart i in., 2021), zgazowanie (Czajczyńska, Krzyżyńska, i in., 2017), jak również procesy biologiczne, takie jak proces kompostowania (fermentacja beztlenowa) odpadów organicznych z udziałem mikroorganizmów oraz odzysk gazu wysypiskowego. Zakłady WtE mają podwójny cel. Pierwszym z nich jest zmniejszenie ilości odpadów wysyłanych na składowiska a tym samym zmniejszenie zapotrzebowania na grunty pod składowiska, a drugim produkcja użytecznej energii (ciepło i/lub prąd) z odpadów stałych, nienadających się do recyklingu. Łańcuch dostaw WtE zapewnia metodę jednoczesnego rozwiązywania kwestii związanych z zapotrzebowaniem na energię, gospodarką odpadami i emisją gazów cieplarnianych, osiągając tym samym system gospodarczy zwany gospodarką cyrkulacyjną.

Ważnym wydarzeniem prawnym dla obecnej sytuacji było wprowadzenie w 2016 roku zakazu składowania odpadów o cieple spalania powyżej 6 MJ/kg (Rozporządzenie Ministra Gospodarki, 2015). Ponadto, do 2035 r. ilość stałych odpadów komunalnych składowanych na wysypiskach musi zostać zredukowana do nie więcej niż 10% całkowitej ilości (według masy) wytwarzanych MSW (Dyrektywa, 1999). Ograniczenia te powinny skłonić do budowy regionalnych instalacji termicznego przekształcania odpadów, gdyż obecnie występuje ich znaczny deficyt. W Polsce działa osiem zakładów zajmujących się termicznym przekształcaniem odpadów komunalnych. Są to instalacje w Białymstoku, Bydgoszczy, Koninie, Krakowie, Poznaniu, Rzeszowie, Szczecinie i Warszawie (Waszczyłko-Miłkowska & Kamińska-Borak, 2021).

Strukturę gospodarki odpadami komunalnymi na przykładzie Polski i Unii Europejskiej przedstawiono na rys 2.5. Ponad połowa, bo 60% wytworzonych w 2021 r. odpadów komunalnych w Polsce została przeznaczona do odzysku, z czego około 27% wytworzonych odpadów komunalnych przeznaczono do recyklingu. Były to zarówno odpady komunalne odebrane lub zebrane selektywnie,

jak i odpady surowcowe wysortowane ze zmieszanych odpadów komunalnych. Do biologicznych procesów przetwarzania (kompostowania lub fermentacji) skierowanych zostało 13,4% odpadów komunalnych. Były to przede wszystkim odpady zielone z ogrodów, cmentarzy, parków, odpady z targowisk, odpady z gastronomii. Do przekształcania termicznego z odzyskiem energii w 2021 roku przeznaczono 19,8% ogólnej ilości odpadów komunalnych wytworzonych i było to o 0,5% mniej niż w roku poprzednim. Do procesów unieszkodliwiania skierowano łącznie 40% ogólnej ilości odpadów komunalnych wytworzonych, z czego 38,7% odpadów wytworzonych ogółem przeznaczono do składowania, a 1,2% odpadów wytworzonych ogółem do przekształcenia termicznego bez odzysku energii. W porównaniu z 2020 r. odnotowano spadek udziału odpadów komunalnych przeznaczonych do unieszkodliwiania poprzez składowanie (o 1,3%). Wciąż jednak pozostaje ona dominującą metodą przetwarzania odpadów komunalnych w Polsce.

Z ogólnej ilości wytworzonych odpadów komunalnych w Unii Europejskiej, w 2021 roku 30% poddano recyklingowi, 26% unieszkodliwiono termicznie, 23% unieszkodliwiono poprzez składowanie, 19% poddano kompostowaniu. Pomimo, że w Unii Europejskiej wytwarzanych jest więcej odpadów, całkowita ilość odpadów komunalnych składowanych na wysypiskach zmalała. Wskaźnik składowania (odpady składowane jako udział odpadów wytworzonych) w UE spadł z 24% w 2019 r. do niecałych 23% w 2021 r. (rys. 2.5). Zmniejszenie to można argumentować wdrażaniem unijnej dyrektywy 31/1999 w sprawie składowania odpadów, która przewidywała, że państwa członkowskie UE są zobowiązane do zmniejszenia ilości odpadów komunalnych ulegających biodegradacji kierowanych na składowiska do 75% do dnia 16 lipca 2006 r., do 50% do dnia 16 lipca 2009 r., do 35% do dnia 16 lipca 2016 r. oraz do 10 % do 2035 r. Kraje UE przyjęły różne strategie, mające na celu uniknięcie wysyłania frakcji organicznej odpadów komunalnych na składowiska. W wyniku tego odpady są kompostowane (w tym ulegają fermentacji), poddawane obróbce termicznej lub recyklingowi. W Polsce wciąż dominującą metodą przetwarzania odpadów komunalnych jest ich składowanie, w przeciwieństwie do UE, gdzie odpady w znacznym stopniu poddawane są recyklingowi a w drugiej kolejności przetwarzaniu termicznemu. W Polsce, w 2021 roku składowanych było 39% odpadów komunalnych, a w UE niecałe 23%.



Rys. 2.5. Przetwarzanie odpadów komunalnych a) w Polsce, b) w Unii Europejskiej (opracowanie własne na podstawie danych (Eurostat, 2023)).

2.3. Produkcja i zastosowanie paliw alternatywnych

W polskim prawie definicja "paliwo alternatywne" pojawiła się dopiero w Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów, w którym odpady palne są wyszczególnione jako paliwo alternatywne i oznaczone kodem 191210. Mimo, że paliwo alternatywne definiowane jest jako substancja uwalniająca dużą ilość ciepła podczas intensywnego utleniania (spalania), nie jest ono traktowane na równi z innymi rodzajami paliw, takimi jak węgiel, gaz czy olej, które klasyfikowane są jako paliwa opałowe lub napędowe. Zgodnie z cytowanym rozporządzeniem paliwo alternatywne nie jest produktem, lecz odpadem innym niż niebezpieczny, produkowanym z palnych składników, rozdrobnionym, odpowiednio skomponowanym, by nie przekroczyć poziomów emisji w wyniku procesu jego spalania. Poziomy emisji określone są obecnie Rozporządzeniem Ministra Klimatu w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. Komponentem do paliwa alternatywnego może być substancja, która ma odpowiednią wartość opałową i nie zawiera toksycznych składników.

W 2003 roku Komisja Europejska przyjęła dokument definiujący pojęcie *Refuse-Derived Fuels* (RDF) jako paliwa z odpadów (Gendebien i in., 2003). Dokument ten określa, że paliwo takie może zawierać wybrane frakcje odpadów komunalnych (np. papier, tworzywa sztuczne, tekstylia itp.), odpady przemysłowe, osady ściekowe, przemysłowe odpady niebezpieczne oraz biomasę. Tak szeroki zakres surowców utrudnia jednak określenie norm jakościowych dla produkowanego paliwa. W związku z tym podjęto szereg działań mających na celu ustalenie jednolitych standardów jakościowych dla paliw stałych produkowanych z odpadów, ograniczając ich asortyment surowcowy. Dla takich paliw przyjęto nazwę *Solid Recovered Fuels* (SRF). SRF stanowi podgrupę RDF i odnosi się do paliw stałych wytworzonych z nieszkodliwych, zmieszanych lub posortowanych odpadów stałych. Spełnia wymagania klasyfikacyjne i specyfikacje określone w normie (PN-EN ISO 21640:2021-10). Norma ta definiuje pięć klas (patrz tab. 2.1), w zależności od wartości opałowej, zawartości rtęci oraz chloru. Opracowany system klasyfikacji i jakości stałych paliw wtórnych pozwala na zaklasyfikowanie paliwa do konkretnej klasy oraz bardzo szczegółową specyfikację jego właściwości fizyko-chemicznych. System ten daje gwarancję uniknięcia nadużyć podczas wprowadzania paliw wytwarzanych z odpadów do obrotu rynkowego. Jednocześnie zapewnia on odbiorcom paliwo o dokładnie określonych właściwościach, a przede wszystkim umożliwia wybór paliwa o gwarantowanej jakości spełniającej wymagania techniczne konkretnej instalacji (Velis i in., 2011). Oprócz tych trzech właściwości, inne istotne specyfikacje powinny lub mogą być określone obowiązkowo (kształt i rozmiar cząstek, wilgotność, zawartość popiołu i metali toksycznych) lub dobrowolnie (gęstość nasypowa, substancje lotne, zawartość głównych i śladowych pierwiastków). Norma nie podaje limitów dla takich parametrów i każde państwo członkowskie może je samodzielnie ustalać.

Tabela 2.1. Wartości parametrów klasyfikacyjnych dla stałych paliw wtórnych (PN-EN ISO 21640:2021-10).

Parametr klasyfikacyjny	Statystyka	Jednostka	Klasa				
			1	2	3	4	5
Wartość opałowa (NCV)	średnia	MJ/ kg, w stanie roboczym	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Zawartość chloru (Cl)	średnia	%, w stanie suchym	$\leq 0,2$	$\leq 0,6$	$\leq 1,0$	$\leq 1,5$	≤ 3
Zawartość rtęci (Hg)	mediana	mg/MJ, w stanie roboczym	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,08$	$\leq 0,15$	$\leq 0,50$

	80. percentyl	mg/MJ, w stanie roboczym	≤0,04	≤0,06	≤0,16	≤0,30	≤1,00
--	------------------	-----------------------------	-------	-------	-------	-------	-------

W zależności od rodzaju odpadów (komunalne, przemysłowe itp.) oraz sposobów ich zbierania i segregacji można zastosować różne metody konwersji MSW na RDF. W pierwszej kolejności następuje wstępne rozdrabnianie odpadów, w rozdrabniaczu przy niższej prędkości wału roboczego, po to by uzyskać bardziej jednorodny rozkład wielkości ziaren a jednocześnie większą jego gęstość nasypową. Kolejnym krokiem jest przesiewanie w celu uzyskania dwóch frakcji. Jedną o mniejszej wartości kalorycznej a drugą o większej, która nie ulega łatwo biologicznemu rozkładowi. Następnie prowadzi się separację za pomocą separatora balistycznego w celu rozdzielania odpadów na dwie frakcje. W tej fazie poszczególne odpady zachowują się w różny sposób. Elementy delikatne, takie jak papier, folia, tekstylia tworzą frakcję lekką, natomiast materiały takie jak metale, tworzą frakcję ciężką. Metale nieżelazne i żelazne są oddzielane odpowiednio przez wiroprowodowe i taśmowe separatory magnetyczne. W dalszej kolejności następuje wtórne rozdrabnianie za pomocą rozdrabniacza młotkowego, który zmniejsza rozmiar cząstek średnio do 50 mm, za nim znajduje się klasyfikator powietrzny. Za pomocą regularnego strumienia powietrza w klasyfikatorze powietrznym oddzielane są materiały obojętne, takie jak kamień, szkło, ceramika, aby zmniejszyć zawartość ciężkiego materiału w strumieniach resztkowych MSW (Rotter i in., 2004). Przechodzące przez klasyfikator powietrzny lekkie materiały są przesyłane do przesiewacza w celu zaawansowanej separacji. W zależności od preferencji odbiorcy, paliwo RDF jest formowane w postać kostki, brykietu czy peletu (Wasielwski i in., 2011). Ponadto, dodaje się dodatki stabilizujące proces spalania oraz redukujące emisję substancji toksycznych. Stosowane są do tego celu m.in. wapno, które ogranicza emisję tlenków siarki i ołowiu, węgiel, który ogranicza emisję dioksyn i furanów, a także kora ograniczająca zawartość chlorowodoru i tlenków siarki w gazach odlotowych. W Polsce proces produkcji RDF realizowany jest przez RIPOK (Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych). Paliwa RDF zostały podzielone według norm ASTM (ang. *American Society for Testing and Materials*) na siedem typów pod kątem ich właściwości. (Easterly & Burnham, 1996; Sommerlad i in., 1988):

- RDF-1 – to stałe odpady komunalne, które zostały posortowane w celu usunięcia wielkorozmiarowych elementów;
- RDF-2 – to stałe odpady komunalne przetworzone do dużych cząstek, z separacją metali żelaznych lub bez, tak, że 95% mas. przechodzi przez oczko kwadratowe o boku 6 cali i zagęszczone do 300 kg/m³;
- RDF-3 – to rozdrobnione paliwo pochodzące ze odpadów komunalnych stałych, przetworzone w celu usunięcia metalu, szkła i innych substancji nieorganicznych. Wielkość cząstek tego materiału jest taka, że 95% mas. przechodzi przez sito o kwadratowych oczkach o boku 2 cali;
- RDF-4 – to palna frakcja odpadów przetworzona na postać sproszkowaną w taki sposób, że 95% masy przechodzi przez sito 10 mesh (znana jako RDF-pył);
- RDF-5 – to palna frakcja odpadów o wysokiej gęstości (ponad 600 kg/m³), sprasowana do postaci granulek, ślimaków, kostek, brykietów lub podobnych form (znana jako RDF-zagęszczona). Do korzyści wynikających z kompresji można zaliczyć zwiększoną gęstość nasypową, niską wilgotność, wysoką wartość opałową i łatwość transportu;
- RDF-6 – to palna frakcja odpadów przetworzona na paliwo płynne;
- RDF-7 – to palna frakcja odpadów przetworzona na paliwo gazowe.

Ostateczne właściwości uzyskanego paliwa z odpadów zależą od zawartości poszczególnych frakcji odpadów. Istnieją znaczne różnice w składzie stałych odpadów komunalnych powstających w poszczególnych obszarach kraju. W dużych miastach w strumieniu odpadów komunalnych znajduje się więcej papieru i tworzyw sztucznych, natomiast na terenach wiejskich więcej odpadów kuchennych i ogrodowych oraz pojawia się frakcja drobna. Należy nadmienić, że inne czynniki, takie jak pora roku czy wielkość gospodarstw domowych, również mogą znacząco wpływać na zawartość poszczególnych składników. Na przykład zimą na terenach wiejskich udział drobnej frakcji odpadów może być jeszcze większy, ze względu na popiół powstający podczas spalania paliw stałych w domowych kotłach (Jędrczak, 2010).

Frakcja RDF stanowi wysokoenergetyczną część odpadów. Składa się ona z frakcji takich jak: papier, karton, tworzywa sztuczne, tekstylia, folia oraz guma. Skład paliwa wtórnego może być różny, ale można przyjąć, że znaczny udział masowy tego paliwa stanowią papier, karton oraz tworzywa sztuczne. Poniżej scharakteryzowano najczęściej spotykane frakcje odpadów wykorzystywane podczas produkcji paliw RDF i SRF.

- Papier i karton są głównymi składnikami palnej frakcji odpadów stałych, stanowiąc około 1/3 stałych odpadów komunalnych. Są to produkty, które powstają z włókien roślinnych, pozyskiwanych z drzew, które następnie są poddawane obróbce chemicznej. Można je klasyfikować do frakcji biomasy stałych odpadów komunalnych dlatego, że składają się głównie z hemicelulozy, celulozy i ligniny (Hoang i in., 2021a). Papier i tektura nie są produkowane przy użyciu samych włókien. Dodatki i substancje pomocnicze są niezbędne, aby zapewnić poprawę wydajności oraz stałą kontrolę istotnych właściwości wymaganych przez przetwórcę i użytkownika końcowego. Stosowane dodatki, tj. wypełniacze, pigmenty, środki wybielające, substancje ekstrakcyjne, spoiwa, farba drukarska stanowią problem, ponieważ zmieniają one właściwości chemiczne naturalnego materiału (Park, 2012). Ponadto mogą podwyższać stężenie pierwiastków ekotoksycznych w końcowym produkcie. Ze względu na niską zawartość azotu i siarki, odpad z papieru i kartonu może być dobrym surowcem do produkcji energii. Zawartość części lotnych jest wysoka i wynosi około 60-70%, zawartość popiołu około 15% a wartość opałowa kształtuje się na poziomie około 15 MJ/kg (Czajczyńska i in., 2017).
- Tworzywa sztuczne w odpadach to: polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET) i polichlorek winylu (PVC) (López i in., 2011). Zawierają nie tylko polimery lub kopolimery, ale także substancje chemiczne, które zostały celowo dodane w celu uzyskania pewnych funkcji lub które pozostają jako pozostałości lub zanieczyszczenia z procesu produkcyjnego. Dodatkami funkcjonalnymi mogą być plastyfikatory, stabilizatory, pigmenty do kolorów, wypełniacze, środki zmniejszające palność, porofory, przeciwutleniacze, modyfikatory udarności, smary i środki przeciwdrobnoustrojowe, podczas gdy pozostałości obejmują monomery, półprodukty i katalizatory powstające w wyniku polimeryzacji i zanieczyszczenia powstałe w wyniku recyklingu materiałów (Hahladakis i in., 2018; Murphy J., 2001). Tworzywa sztuczne są znacznie mniej podatne na biodegradację niż inne materiały organiczne w stałych odpadach komunalnych. Tworzą niejednorodną mieszaninę różnych składników o niestabilnej strukturze wewnętrznej i zmiennych cechach zewnętrznych. Ze względu na to, że większość tworzyw sztucznych nie ulega biodegradacji, składowanie ich na składowiskach odpadów nie jest rozwiązaniem pożądanym z ekologicznego punktu widzenia. W krajach uprzemysłowionych duża część odpadów z tworzyw sztucznych wykorzystywana jest do odzysku energii. Jednakże niekontrolowane spalanie odpadów z tworzyw sztucznych, a w szczególności tych zawierających chlorowce, tj. PVC,

politetrafluoroetylen/teflon, tworzywa sztuczne zawierające bromowane środki zmniejszające palność itp. może powodować emisję substancji niebezpiecznych, np. kwaśnych gazów i trwałych zanieczyszczeń organicznych (dioksyn) (R. Weber & Kuch, 2003). Fluorowce emitowane ze spalania odpadów z tworzyw sztucznych mogą również powodować korozję w spalarniach i innych instalacjach termicznych. Chlor i brom mogą gromadzić się w systemie pieców cementowych ograniczając ich zdolność do termicznego odzysku tworzyw sztucznych. Z drugiej jednak strony dodatek tworzyw sztucznych podwyższa temperaturę spalania paliwa. Co więcej, wartość opałowa niektórych rodzajów może osiągać nawet 45 MJ/kg – poliacetylen (Sorek i in., 2012).

- Guma jest mieszanką różnych elastomerów, takich jak kauczuk naturalny (NR), kauczuk butadienowy (BR) i kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR). Oprócz kauczków do gumy dodawane są również wypełniacze, takie jak sadza, krzemionka czy dodatki chemiczne (Mui i in., 2010). Rocznie produkuje się 1,5 miliarda sztuk opon (Nisar i in., 2018). Guma ze zużytych opon zawiera wysoki udział węgla pierwiastkowego (około 84% mas.) oraz wodoru (około 9% mas.), natomiast niewielką ilość O, N, S, Cl. Jej wartość opałowa jest wysoka i wynosi około 30 MJ/kg (Hoang i in., 2021b). Spośród wszystkich palnych składników guma ma najwyższą zawartość popiołu (Qiao i in., 2018). Zastosowanie opon wpływa na zmniejszenie emisji zarówno CO, jak i CO₂ (Zdonek & Szypuła, 2010). Aby ograniczyć utylizację, zużyte opony samochodowe są powszechnie stosowane jako paliwo w cementowniach (Kogut i in., 2021) lub jako surowiec do produkcji biooleju w procesie pirolizy (Arabourrutia i in., 2020).
- Tekstylia (odpady tekstylne) są uważane za jeden z najszybciej rozwijających się sektorów odpadów z gospodarstw domowych, ponieważ sprzedaż nowych tekstyliów i odzieży stale rośnie, a każda nowa tkanina w końcu dołączy do strumienia odpadów. Jest to frakcja, która odznacza się znaczną zmiennością cech. Wpływ na to ma pochodzenie różnych rodzajów włókien i różnice w procesie produkcji (Gerassimidou i in., 2020). Odpady odzieżowe i tekstylne składają się z materiałów syntetycznych, takich jak włókna akrylowe, nylonowe i poliestrowe, oraz materiałów naturalnych, takich jak wełna, len, skóra, jedwab i bawełna. Włókna naturalne składają się głównie z celulozy (powyżej 60%), hemicelulozy oraz mniejszych ilości ligniny. Ich właściwości zatem nie będą w sposób znaczący wpływać na zwiększone emisje toksycznych substancji. Tkaniny syntetyczne produkowane są z polimerów, dlatego ich właściwości można uznać za zbliżone do tworzyw sztucznych. Nie ulegają one biodegradacji. Zgodnie z przepisami, do energii odnawialnej można zaliczyć wyłącznie energię wytworzoną ze spalania biodegradowalnych frakcji odpadów. W Polsce przyjmuje się, że współczynnik frakcji biodegradowalnej dla używanych tekstyliów wynosi 50%. Z kolei dla tekstyliów pochodzenia roślinnego (np. len, bawełna) udział będzie równy 100% (Wasielewski & Bałazińska, 2018). Przemysł włókienniczy może jednak uwalniać do atmosfery toksyczne gazy, formaldehyd, tlenki azotu, siarkę, związki lotne, cząstki stałe i pyły o nieprzyjemnym zapachu (Slama i in., 2021). Ponadto proces barwienia tkanin na etapie ich produkcji ma bardzo duży wpływ na środowisko, gdyż obejmuje około dziesięciu tysięcy różnych barwników używanych do drukowania i/lub barwienia wielu rodzajów tkanin, z których mogą uwalniać się metale ciężkie (Fried i in., 2022).
- Osady ściekowe są produktem ubocznym oczyszczania ścieków. W 2021 r. w Polsce, w oczyszczalniach komunalnych ilość osadów ściekowych wyniosła 584,8 tys. Mg suchej masy i stanowiła 57% całkowitej masy osadów wytworzonych w danym roku (GUS, 2022). Odwodniony osad ściekowy (suchy), w zależności od zastosowanych procesów stabilizacji,

zawiera średnio 50-70% materii organicznej i 30-50% składników mineralnych, w tym 1-4% węgla nieorganicznego, 3,4-4,0% N, 0,5-2,5% P oraz znaczne ilości innych składników pokarmowych, w tym mikroelementów (Fytli & Zabaniotou, 2008; Samolada & Zabaniotou, 2014). Materia organiczna z osadów ściekowych szybko mineralizuje ze względu na stosunkowo niewielką zawartość ligniny oraz celulozy, a jego szybka degradacja może spowodować szczytowe stężenie azotanów i zanieczyszczeń w glebie. Osady ściekowe zawierają również duże stężenia azotu i fosforu i mogą być traktowane jako nawóz dla roślin. Niemniej jednak zawierają również różne zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia nieorganiczne takie jak metale ciężkie: cynk, miedź, nikiel, kadm, ołów, rtęć i chrom, które są głównymi pierwiastkami ograniczającymi wykorzystanie osadów ściekowych do celów rolniczych (Hsiau & Lo, 1998), jak i organiczne, do których zalicza się wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), związki halogenoorganiczne (AOX), pestycydy, środki powierzchniowo czynne, hormony, farmaceutyki, nanocząsteczki i wiele innych (Siebielska, 2014). Ponadto obecność kilku patogennych gatunków organizmów żywych, takich jak bakterie, wirusy i pierwotniaki wraz z innymi robakami pasożytniczymi może stwarzać potencjalne zagrożenia dla zdrowia ludzi, zwierząt i roślin (Fijałkowski i in., 2014). Dlatego ze względów środowiskowych gospodarka odpadami ściekowymi jako nawozem w rolnictwie będzie ograniczona. Alternatywnymi metodami jego wykorzystania są procesy spalania, zgazowania i pirolizy (Schnell i in., 2020). Frakcja osadów ściekowych charakteryzuje się bardzo zmienną wartością opałową, która wynosi średnio 12 MJ/kg. Jako produkt odpadowy podlega kontroli dyrektywy w sprawie spalania odpadów (WID UE) i może być spalany tylko w zakładzie zgodnym z tą dyrektywą, dlatego niemożliwe jest jego wykorzystanie w większości współspalarni, ponieważ zwykle nie są one zgodne z tą dyrektywą (Nuamah i in., 2012). Osad ściekowy zawiera 90% składników biodegradowalnych, a zatem energia wytworzona z tych składników odpadów jest klasyfikowana jako energia odnawialna (Wasielewski & Bałazińska, 2018).

Głównym konsumentem RDF na świecie jest przemysł cementowy (Chatziaras i in., 2016). W Polsce głównymi odbiorcami RDF są również cementownie (Kogut i in., 2021), które zużywają około 1,2-1,5 mln Mg odpadów rocznie, a także elektrociepłownie współpalające węgiel i odpady (Mlonka-Mędrala i in., 2021). Aby zapewnić energię potrzebną do przemiany fazowej klinkieru, w głównym palniku zwykle spala się różne rodzaje paliw kopalnych i alternatywnych. Paliwa kopalne, zwykle pył węglowy, w coraz większym stopniu są zastępowane paliwami pochodzącymi z odpadów (RDF), gdyż oferują możliwość zminimalizowania wysokich kosztów energii i redukcji emisji CO₂ ze względu na obecność frakcji biodegradowalnej. Odpady wykorzystywane w przemyśle cementowym poddawane są kontroli, w szczególności bada się ich wartość opałową, zawartość wilgoci, chloru, siarki i fosforu. Ponadto analizom poddaje się również popiół po spalaniu. Jakość paliw alternatywnych w znacznym stopniu wpływa na proces, emisje oraz uzyskanie produktu końcowego (klinkieru lub cementu), spełniającego określone normy. W przypadku wykorzystania RDF w elektrociepłowniach poprzez współspalanie odpadów w istniejących kotłach węglowych, występują poważne trudności. Głównym problemem jest fakt, że spalarnie odpadów i współspalarnie muszą spełniać określone wymagania. Zgodnie z polskimi przepisami, przy spalaniu odpadów czas przebywania spalin (gazów poprocesowych) w temperaturze co najmniej 850 °C musi wynosić co najmniej 2s w przypadku odpadów zawierających poniżej 1% związków chlorowcoorganicznych, przeliczonych na chlor. Dla odpadów zawierających więcej niż 1% chloru, wymagana temperatura wynosi co najmniej 1100 °C

(Rozporządzenie Ministra Rozwoju, 2016). Warunki te mogą nie być spełnione w zwykłych jednostkach opalanych węglem. Dodatkowo, instalacja powinna być wyposażona w system ciągłego monitorowania jakości gazów spalinowych. Oznacza to, że współspalanie paliw alternatywnych w blokach energetycznych jest dużym wyzwaniem, gdyż często niezbędne są znaczne nakłady modernizacyjne w celu doposażenia obiektów, co wiąże się z dużymi kosztami. Z tego względu bardziej preferowana jest budowa nowych instalacji unieszkodliwiania odpadów niż modernizacja istniejących jednostek węglowych.

2.4. Charakterystyka paliw alternatywnych

Paliwa alternatywne charakteryzują się zmiennymi właściwościami fizykochemicznymi, które zależą od rodzaju frakcji, z których zostały wytworzone. Paliwo alternatywne w Polsce wytwarza się z frakcji nadziarnowej odpadów (80-100 mm), której wartość opałowa jest na poziomie 16-20 MJ/kg. Wysokiej jakości paliwa alternatywne uzyskuje się z materiałów o wysokiej wartości opałowej oraz niskiej wilgotności, np. tworzyw sztucznych. W tabeli 2.2. przedstawiono charakterystykę paliw alternatywnych zebranych z różnych zakładów przetwarzania i analizowanych przez różnych badaczy.

Tabela 2.2. Charakterystyka wybranych paliw alternatywnych.

Parametr	Wartość opałowa	Zawartość wilgoci	Zawartość popiołu	Zawartość części lotnych	Zawartość pierwiastka węgla	Zawartość wodoru	Zawartość siarki całkowitej	Źródło
jednostka	MJ/kg	%	%	%	%	%	%	
RDF-1	–	2,9	2,9	84,7	46,7	6,20	0,50	(Dalai i in., 2009)
RDF-2	18,8	4,0	17,0	64,0	40,0	6,90	0,10	(Buah i in., 2007)
RDF-3	15,2	12,0	6,0	67,6	49,4	6,50	0,30	(Násner i in., 2017)
RDF-4	17,0	19,2	11,1	–	58,8	8,21	0,25	(Rajca & Zajemska, 2018)
RDF-5	21,2	15,0	10,9	–	47,1	7,10	0,24	(Rajca & Zajemska, 2018)
RDF-6	18,8	13,3	20,6	–	46,9	6,80	0,13	(Malinowski & Chwiałkowski, 2017)
SRF-1	21,6	13,0	11,0	76,4	51,9	6,58	0,12	(Nowak & Szul, 2016)
SRF-2	14,5	8,0	24,3	59,9	37,0	5,25	0,76	(Nowak & Szul, 2016)
SRF-3	20,7	24,8	18,5	67,9	49,0	6,38	0,34	(Nowak & Szul, 2016)
SRF-4	16,0	4,64	20,7	57,6	38,3	4,26	0,18	(L. Wu i in., 2020)

Analizując właściwości wybranych paliw alternatywnych RDF oraz SRF można wnioskować, że wartości poszczególnych parametrów są bardzo zróżnicowane, co świadczy o dużej heterogeniczności wykorzystywanych odpadów. Różne czynniki mają na to wpływ, m.in. skład morfologiczny, a także miejsce składowania.

Średnia wartość opałowa jest mniejsza niż dla węgla kamiennych, ale porównywalna do węgla brunatnych i wynosi 17,5 MJ/kg dla RDF oraz 18,2 MJ/kg dla SRF. Warto zauważyć, że klasa 1 paliwa SRF (tab. 2.1.) obejmuje paliwa o wartości opałowej powyżej 25 MJ/kg, a więc porównywalnej do węgla kamiennych energetycznych. Zawartość popiołu zawiera się w przedziale 6,0-24,3% i ma ona

bezpośredni wpływ na wartość opałową. Składy elementarne zestawionych paliw RDF/SRF różniły się między sobą w zależności od pochodzenia odpadów, z których to paliwo powstało. Zawartość wilgoci dla paliw kopalnych mieści się w przedziale 3,2 – 19,1% dla węgla kamiennych oraz 10,9 – 54,6% dla węgla brunatnych (Jagustyn i in., 2011). Zawartość wilgoci przedstawiona w paliwach RDF i SRF (tabela 2.2) jest więc zbliżona do zawartości wilgoci w węglu kamiennym i mniejsza niż dla węgla brunatnego. Paliwa alternatywne, zgodnie z ideą ich produkcji powinny charakteryzować się mniejszą zawartością siarki niż paliwa kopalne. Dla węgla brunatnych zawartość siarki jest w przedziale 0,8-2,4%, a dla węgla kamiennych energetycznych 0,4-1,7% (Wandrasz W.W; & Wandrasz A.J, 2006). Dla wszystkich przypadków analizowanych paliw alternatywnych warunek ten jest spełniony, ponieważ zawartość siarki całkowitej jest mniejsza niż 1% (mieści się w przedziale od 0,10 do 0,76%).

Wykorzystanie alternatywnych paliw stałych pochodzących z odpadów stwarza wiele trudności ze względu na ich niejednorodność, dużą zmienność właściwości fizykochemicznych, problemy technologiczne i eksploatacyjne oraz zagrożenia dla środowiska wynikające ze zwiększonej emisji, w tym rtęci (Hilber i in., 2012). Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w paliwach RDF i SRF może być zróżnicowana, co wynika z zawartych w nich frakcji odpadów. Dlatego dla instalacji termicznego przekształcania odpadów niezbędne są systemy ciągłego monitoringu emisji. Stosowanie paliw alternatywnych, w których składzie występują duże ilości frakcji bogatej w chlor, może prowadzić do zwiększonej korozyjności instalacji a także zmiany składu spalin (Nowak & Szul, 2016).

2.5. Rtęć i inne pierwiastki ekotoksyczne w paliwach alternatywnych

Zgodnie z przepisami prawnymi, spalanie stałych odpadów komunalnych (MSW) jest możliwe tylko w obiektach spełniających odpowiednie wymagania (Rozporządzenie Ministra Rozwoju, 2016). Jak już wcześniej wspomniano, ważna jest temperatura spalania oraz czas przebywania w komorze spalania. Ponadto spalarnie odpadów muszą monitorować i kontrolować emisję metali ciężkich takich jak: As, Cd, Cu, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V. Dodatkowo należy kontrolować emisję związków siarki i chloru. Pierwiastki te są klasyfikowane jako ekotoksyczne i mają negatywny wpływ na zdrowie człowieka, a także środowisko naturalne. Skład chemiczny oraz charakter stałych odpadów komunalnych jest zależny od ich pochodzenia i zazwyczaj prezentuje szeroką gamę pierwiastków, w tym metali ciężkich lub zanieczyszczeń organicznych. Ich znaczna zmienność wynika z różnej zawartości poszczególnych frakcji, jak i ich sposobu obróbki. W tabeli 2.3. umieszczono pierwiastki, które objęte są standardami emisyjnymi wraz z podaniem wartości tych standardów dla instalacji spalania i współspalania odpadów.

Tabela 2.3. Standardy emisyjne dla instalacji spalania i współspalania odpadów, Dz.U.2020.1860, 2020).

Kadm + Tal	0,05 mg/m ³
Antymon + Arsen + Ołów + Chrom + Kobalt + Miedź + Mangan + Nikiel + Wanad	0,5 mg/m ³
Rtęć	0,05 mg/m ³

Główne wyzwania związane z emisją metali ciężkich to opracowanie zrównoważonego podejścia do redukcji oraz postępowania z zanieczyszczonymi produktami ubocznymi pochodzącymi z procesu redukcji emisji. Problemy operacyjne związane z zanieczyszczeniem paliwa stałego metalami ciężkimi są bardziej skomplikowane i niezbyt dobrze poznane. Wymaga to dokładnej charakterystyki występującego zanieczyszczenia paliwa połączonej z badaniem konkretnego problemu. Tego typu charakterystyka paliwa powinna być wykonana nie tylko dla metali ciężkich, ale dla zawartości sodu

lub stosunku chloru i siarki. Badania zawartości metali ciężkich w odpadach, ze względu na znaczne koszty analiz, są przeprowadzane sporadycznie, dlatego niewiele danych dotyczących ich zawartości w składowanych odpadach spotyka się w literaturze. Obecność metali ciężkich w paliwie może powodować tworzenie się osadów na powierzchni wymienników ciepła oraz korozję, które ściśle wywołane są obecnością cynku i ołowiu w połączeniu z podwyższonymi poziomami składników chloru i siarki.

Dane zebrane w tabeli 2.4. dotyczą minimalnej i maksymalnej zawartości metali ciężkich w odpadach komunalnych. Materiały te znacznie różnią się poziomem koncentracji niektórych metali, w szczególności: chromu, ołowiu, manganu, niklu i miedzi.

Tabela 2.4. Zawartość metali ciężkich w odpadach komunalnych (Kalarus D. & Garbacik A, 2008).

Nazwa składnika	Zawartość składnika [mg/kg]
Cd	1-19
Cu	22-3906
Co	3-22
Cr	8-612
Mn	23-505
Ni	1-240
Pb	3-152
V	1-23

Zawartość rtęci w odpadach charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem, a ponadto może być bardzo wysoka. Przykładowo w stałych odpadach komunalnych wynosi ona od 33 do 46222 µg/kg (Hu i in., 2018b; Tao i in., 2017) i jest znacznie większa niż w paliwach kopalnych. Średnia zawartość rtęci w próbkach węgla subbitumicznych wynosiła 104 µg/kg, mieszcząc się w zakresie od 18 do 518 µg/kg, natomiast średnia zawartość rtęci w próbkach węgla brunatnego wynosiła 197 µg/kg, mieszcząc się w zakresie od 60 do 665 µg/kg (Burmistrz i in., 2016). Na dużą zmienność zawartości rtęci w odpadach komunalnych wpływają m.in. różne pochodzenie odpadów, skład morfologiczny RDF, czy sposób obróbki paliwa alternatywnego. W przemyśle papierniczym związki rtęci są stosowane w biocydach (UNEP 2002) i farbach drukarskich (Xue M. i in., 2010). Rtęć w produktach papierniczych może również pochodzić z drewna (Dziok i in., 2020), z którego wyprodukowano celulozę. Nie należy również wykluczać, że rtęć może pochodzić z sody kaustycznej, która jest stosowana w przemyśle papierniczym i celulozowym. Rtęć jest powszechnie stosowana w procesie produkcji sody, a sektor ten jest jednym z większych źródeł emisji rtęci (Streets i in., 2019). W przemyśle tekstylnym związki rtęci są stosowane jako katalizator w produkcji barwników - HgCl₂ (Tian i in., 2020), w biocydach (Velusamy i in., 2021), a także w kompleksach metal-barwnik (Rezić, 2022). Związki rtęci są stosowane w produkcji poliuretanu (PU) oraz jako czerwony pigment w produkcji polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) (Turner & Filella, 2021). W osadach ściekowych rtęć występuje w różnych formach, tj. rtęć organiczna, rtęć elementarna i siarczki rtęci (Cheng i in., 2019). Źródłem rtęci w osadach ściekowych są ścieki kierowane do oczyszczalni, a ich charakterystyka różni się w zależności od ich pochodzenia. Ładunek rtęci przenoszony ze ściekami ulega bioakumulacji w osadach ściekowych - produkcie odpadowym procesu oczyszczania ścieków. W przypadku opon samochodowych rtęć może być obecna w siarce używanej do ich produkcji. Na przykład średnia zawartość rtęci w siarce produkowanej przez koksownie wynosi 2998 µg/kg (Burmistrz i in., 2018). Zawartość rtęci w RDF zależy od składu frakcyjnego i zawartości rtęci

w poszczególnych frakcjach odpadów. Różne rodzaje odpadów mogą charakteryzować się bardzo wysoką zawartością rtęci.

Stosowanie takich paliw może skutkować zwiększoną emisją rtęci. Z tego powodu wprowadzono wspomnianą wcześniej standaryzację SRF, gdzie jednym z głównych parametrów klasyfikacyjnych jest zawartość rtęci. W tabeli 2.5. zestawiono dane literaturowe dotyczące zawartości rtęci w wybranych odpadach.

Tabela 2.5. Zróżnicowanie w zawartości rtęci w wybranych odpadach (stan suchy)

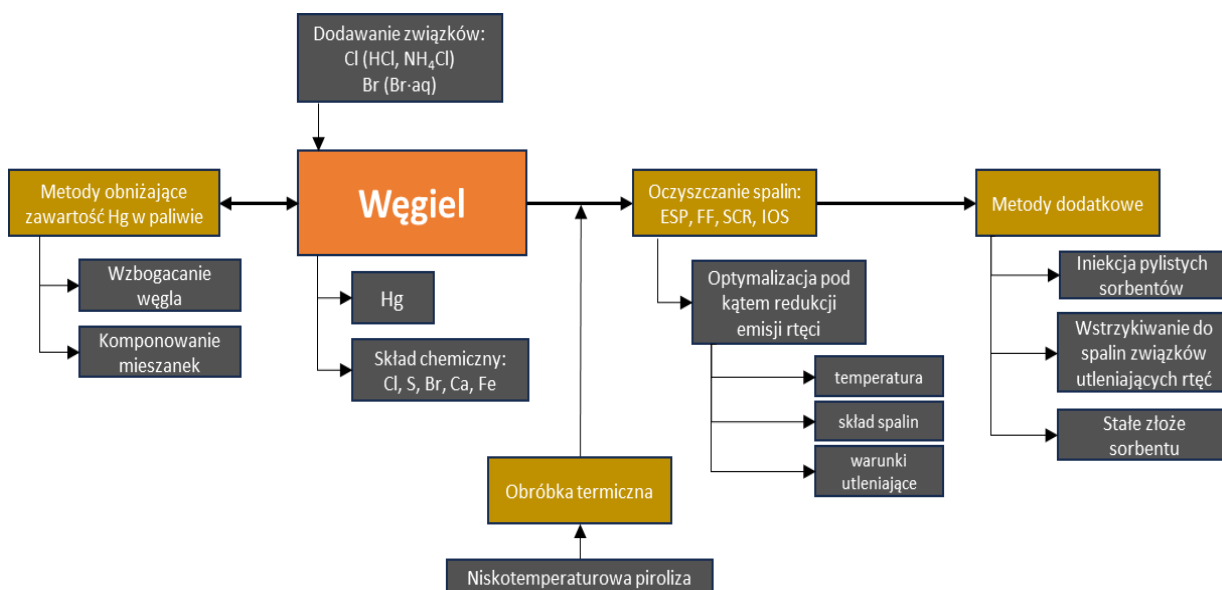
Grupa odpadów	Hg^d [µg/kg]	Źródło
odpady z produkcji mebli	3-29	(Smędowski Ł. & Skawińska A., 2017)
podkłady kolejowe	6-49	(Smędowski Ł. & Skawińska A., 2017)
makulatura	17-51	(Smędowski Ł. & Skawińska A., 2017)
tworzywa sztuczne	41-76	(Smędowski Ł. & Skawińska A., 2017)
balast z selektywnej zbiórki odpadów	10-190	(Hryb & Matyasik, 2018)
odpady wielkogabarytowe	40-11310	(Hryb & Matyasik, 2018)
SRF	104-615	(Smędowski Ł. & Skawińska A., 2017)
RDF	156-4908	(Czop i in., 2018; Malinowski A; & Chwiałkowski W, 2017)
odpady przemysłowe	420-2622	(Czop i in., 2019; Hryb & Matyasik, 2018)
osady ściekowe	70-4120	(Hryb & Matyasik, 2018; S. S. Lee & Wilcox, 2017)

3. Możliwości obniżenia emisji rtęci z procesów spalania paliw alternatywnych

Istnieje kilka metod i technik usuwania rtęci mających zastosowanie w przemyśle energetycznym. Podobnie jak w przypadku innych zanieczyszczeń, całkowita eliminacja źródła jest najskuteczniejszym sposobem radzenia sobie z zanieczyszczeniami. Wiele krajów stara się odejść od węgla zarówno, jeśli chodzi o ogrzewanie, jak i o produkcję energii elektrycznej. Należy zatem znaleźć i wdrożyć skuteczne sposoby radzenia sobie z emisją rtęci ze spalania paliw alternatywnych. Metody ograniczania emisji rtęci do powietrza z procesów spalania paliw alternatywnych można podzielić na dwie główne grupy:

- metody pierwotne (tzw. *pre-combustion*), które polegają na usuwaniu rtęci z paliw alternatywnych przed ich wykorzystaniem w procesie spalania,
- metody wtórne (tzw. *post-combustion*), które polegają na usuwaniu rtęci ze spalin lub gazów poprocesowych.

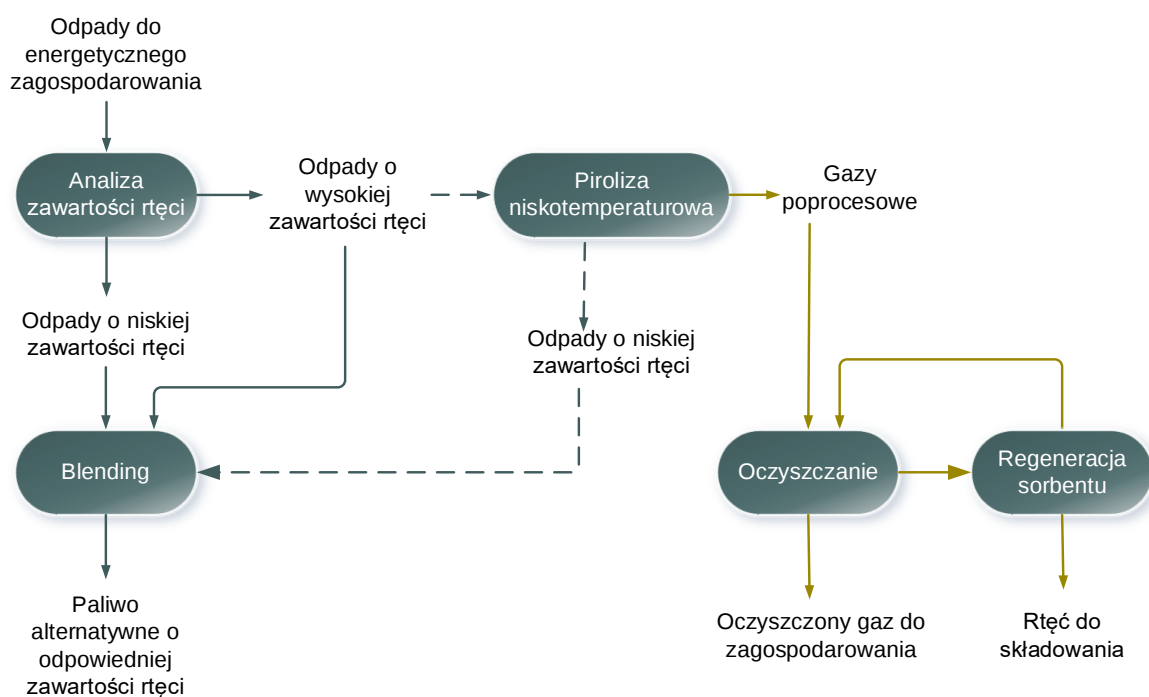
Na rysunku 3.1 został przedstawiony schemat blokowy dotyczący działań zmierzających do redukcji emisji rtęci do atmosfery ze spalania węgla w blokach energetycznych.



Rys. 3.1. Schemat blokowy potencjalnych działań organizacyjnych i technicznych mających na celu obniżenie emisji rtęci do atmosfery (opracowanie własne na podstawie (Zespół Ekspertów firmy CE2 Centrum Edukacji M. Dziewa, 2012).

Inny podział wyróżnia metody pasywne i aktywne. Metody pasywne polegają na usuwaniu rtęci w tradycyjnych układach oczyszczania spalin uwzględniających odpylanie, odsiarczanie i katalityczną redukcję tlenków azotu. Wielkość redukcji rtęci w metodach pasywnych zależy od specjacji rtęci, składu i temperatury spalin, skuteczności pracy węzłów odpylania (elektrofiltr, filtr tkaninowy, cyklony) oraz warunków pracy instalacji usuwania tlenków azotu i odsiarczania spalin. W przypadku dużej zawartości rtęci w spalanych węglach, przy niekorzystnym składzie pierwiastkowym węgla (niska zawartość chloru, bromu, żelaza oraz wysoka zawartość siarki i wapnia) oraz niewystarczającej skuteczności metod pasywnych usuwania rtęci, konieczne jest zastosowanie dodatkowych technologii ograniczających emisję rtęci do atmosfery (tzw. metod aktywnych) (Pavlish i in., 2010). Metody aktywne wymagają zastosowania dodatkowych procesów, takich jak: odpowiednie komponowanie mieszanek węglowych do spalania o składzie minimalizującym emisję rtęci, wzbogacanie węgla, iniekcja sorbentów w strugę spalin, czy dodatek halogenków (Bujny i in., 2012; Burmistrz & Kogut, 2014).

Znaczne zróżnicowanie zawartości rtęci w odpadach, nawet w obrębie danego typu powoduje, że bardzo ważna jest ścisła kontrola zawartości rtęci. Schemat koncepcyjny gospodarki odpadami mającej na celu przygotowanie paliw alternatywnych o możliwie niskiej zawartości rtęci przedstawiono na rys. 3.2. Warty rozważenia jest odpowiedni blending różnych strumieni odpadów, aby uzyskać akceptowalną zawartość rtęci. Odpady o wysokiej zawartości rtęci mogą być mieszane z odpadami o niskiej zawartości rtęci.



Rys. 3.2. Schemat koncepcyjny przygotowania paliw alternatywnych z odpadów o możliwie niskiej zawartości rtęci.

3.1. Metody pierwotne (*pre-combustion*)

3.1.1. Selektywne górnictwo

Jedną z metod pierwotnych jest selektywne górnictwo. Polega ona na wydobyciu węgla o niskiej zawartości rtęci, by w ten sposób ograniczyć jej emisję. Metoda ta wymaga dokładnego zbadania rozmieszczenia rtęci w danym złożu (Wichliński i in., 2012). Niestety, w odniesieniu do paliw alternatywnych jest to problematyczny sposób na obniżenie zawartości rtęci.

3.1.2. Wzbogacanie węgla

Jest to metoda, która pozwala usunąć rtęć związaną z pirytem, ale nie pozwala na usunięcie rtęci zawartej w związkach organicznych. Jest to najprostsza i najbardziej efektywna ekonomicznie metoda obniżenia emisji rtęci (Yudovich & Ketris, 2005). Metoda ta jednak może być niewystarczająca do uzyskania wymaganego stopnia redukcji emisji rtęci. Bardzo dobre rezultaty wzbogacania uzyskuje się w przypadku węgla bogatych w pirit, dla których można uzyskać nawet 92% redukcję rtęci. Dla takich węgla stopień usunięcia rtęci jest proporcjonalny do stopnia usunięcia substancji mineralnej. Dla węgla o niskiej zawartości piritu metoda wzbogacania jest wysoce nieefektywna, a uzyskiwany stopień redukcji może nie przekraczać nawet 10% (Mastalerz & Drobnik, 2005; Zhang i in., 2007).

3.1.3. Dodatek halogenków

Metoda polega na dodaniu halogenków, np. związków bromu lub chloru do węgla lub do gazów spalinowych, co powoduje utlenienie rtęci do formy Hg^{2+} , która jest następnie usuwana metodami pasywnymi.

3.1.4. Niskotemperaturowa piroliza

Jako alternatywę, w przypadku odpadów o wysokiej zawartości rtęci, warto rozważyć również poddanie ich procesowi niskotemperaturowej pirolizy, zwanej również wstępną preparacją termiczną lub łagodną pirolizą. Proces ten przebiega w stosunkowo niższych temperaturach (w przypadku węgla jest to temperatura rzędu 300-400 °C) i krótszych czasach przebywania w porównaniu z tradycyjną pirolizą, co powoduje, że może być bardziej energooszczędną metodą ze względu na mniejszą energię potrzebną do ogrzewania i ochładzania. Na przykładzie węgla można wyróżnić kilka etapów tego procesu, którym towarzyszą określone przemiany chemiczne i fizyczne. Początkowe ogrzewanie węgla w temperaturze około 100 °C powoduje odparowanie wilgoci, a w konsekwencji znaczny ubytek masy. Dalsze ogrzewanie do temperatury 300 °C powoduje wydzielenie CO_2 oraz węglowodorów gazowych, które zostały zaadsorbowane na powierzchni węgla. W zakresie temperatur 300-400 °C następuje rozkład substancji organicznej węgla, któremu towarzyszy powstanie prasoły. Tym samym kończy się etap tzw. pirolizy pierwotnej a rozpoczyna etap pirolizy wtórnej.

Jedną z wielkich zalet tego procesu jest niższa emisja szkodliwych gazów, takich jak tlenek węgla i tlenki azotu. W procesie niskotemperaturowej pirolizy zwiększa się wartość opału odpadów przy jednoczesnym zmniejszeniu zawartości chloru. Wydajność karbonizatu (stałej pozostałości) jest stosunkowo wysoka i wynosi 85-90% (Edo i in., 2017). Ponadto niskotemperaturową pirolizę można

stosować do wielu rodzajów surowców, w tym pozostałości przemysłowych czy stałych odpadów komunalnych. Warunkiem pomyślnego zastosowania pirolizy jest właściwy dobór materiałów wejściowych oraz ustawienie optymalnych warunków procesu.

Głównym parametrem technologicznym, który determinuje skuteczność obniżenia zawartości rtęci w węglu jest temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta ilość wydzielonej rtęci (Iwashita i in., 2004; Ohki i in., 2008; Z. Xu i in., 2004). Dla jednych węgli stopień usunięcia rtęci dalej wzrasta, dla innych obniża się. Spadek efektywności usunięcia rtęci w wyższych temperaturach tłumaczony jest zdolnością węgla do uplastyczniania się w granicach temperatur 350-500 °C (Iwashita i in., 2004; Merdes i in., 1998; M. Wang i in., 2000). W wyższych temperaturach może następować głęboki rozkład substancji węglowej, dlatego też temperatura procesu powinna być optymalna z punktu widzenia usunięcia rtęci i zachowania wyjściowych właściwości węgla (kaloryczność, spiekalność, plastyczność) (Chmielniak, 2011). Dostosowanie odpowiedniej temperatury procesu nie jest jednoznacznie rozstrzygnięte. Dla niektórych węgli zastosowanie temperatury wyższej niż 200 °C powoduje znaczne zmiany właściwości węgla, m.in. obniżenie wartości opałowej, co skutkuje spadkiem jego przydatności do celów energetycznych. Ponadto możliwy do uzyskania stopień usunięcia rtęci w niektórych węglach, w temperaturze 200 °C wynosi zaledwie 5 – 39% rtęci (Uruski i in., 2015), co powoduje, że metoda wstępnej termicznej preparacji w przypadku niektórych węgli jest nieefektywna. Należy jednak zaznaczyć, że efektywność tego procesu zależy od indywidualnych właściwości węgla oraz sposobów i form występowania rtęci w węglu. W procesie niskotemperaturowej pirolizy łatwo jest usunąć rtęć organiczną, lecz trudniej związaną w substancji mineralnej. Zestawienie danych literaturowych uzyskanych skuteczności usuwania rtęci z węgla przedstawiono w rozdziale 4 (tab. 4.2). Skuteczność usuwania rtęci z węgla wahała się w zakresie od 20 do blisko 100%, w zależności od analizowanej próbki węgla. W związku z tym zastosowanie procesu wstępnej termicznej preparacji jako sposobu kontroli emisji rtęci musi być każdorazowo analizowane pod kątem konkretnego paliwa i dostosowywane do jego indywidualnych właściwości.

Ograniczeniem metody termicznego usuwania rtęci z paliw alternatywnych przed jego wykorzystaniem jest konieczność usuwania rtęci z gazów procesowych. Może to być zrealizowane przy użyciu wysokosprawnych sorbentów. Powodować to będzie dodatkowe koszty operacyjne. Jest to jednak rozwiązanie mniej kosztowne niż usuwanie rtęci ze spalin (Misztal i in., 2022). Aby ograniczyć generowanie nowych strumieni odpadów zawierających rtęć, można zastosować regenerowalne sorbenty (Antuña-Nieto i in., 2020). Należy wspomnieć, że w wyniku procesu pirolizy odpadów powstają lotne związki organiczne, które są adsorbowane na ich powierzchni. Niektóre z nich są rakotwórcze (Stępień i in., 2019). Powstałe lotne produkty uboczne mogą być spalane w celu dostarczenia ciepła do procesu.

Bardzo mało jest w literaturze wyników badań niskotemperaturowej pirolizy dla odpadów/paliw alternatywnych, dlatego konieczne jest przeprowadzenie stosowanych badań.

3.2. Metody wtórne (*post-combustion*)

Rtęć w spalinach występuje w trzech głównych formach: Hg^0 , Hg^{2+} , i w formie zaadsorbowanej na pyłach $Hg_{(p)}$. Rtęć Hg^{2+} i $Hg_{(p)}$ jest łatwo usuwalna w procesach oczyszczania spalin w odróżnieniu od rtęci Hg^0 .

3.2.1. Katalityczna selektywna redukcja tlenków azotu (SCR)

Metoda katalitycznej selektywnej redukcji tlenków azotu NO_x (SCR – *Selective Catalytic Reduction*) jest procesem usuwającym z gazów spalinowych tlenki azotu, jak również skutecznym sposobem utleniania Hg^0 do Hg^{2+} (Lee i in., 2008; Clack, 2014). W wyniku zastosowania SCR następuje intensyfikacja konwersji rtęci pierwiastkowej do rtęci utlenionej, czyli do formy łatwiejszej do usunięcia. Zwiększa się udział utlenionej formy rtęci w gazach spalinowych, a taka forma rtęci jest efektywniej usuwana w innych procesach oczyszczania spalin, m.in. w procesach wydzielania pyłów w elektrofiltrze lub filtrze workowym. Jest to istotne dla węgla z niewielką zawartością chloru, gdyż podczas ich spalania, w gazach spalinowych udział Hg^{2+} jest stosunkowo mały (Pavlish i in., 2003). Zastosowanie SCR zmniejsza udział rtęci Hg^0 z 40-60% do poziomu 2-12% (Wichliński i in., 2012; Żmuda, 2016).

3.2.2. Odpylanie gazów spalinowych w elektrofiltrach

Inną metodą polegającą na usunięciu rtęci są systemy odpylania, które stosowane są w celu usunięcia cząstek stałych ze spalin. Pozwalają również usuwać rtęć związaną w postaci cząsteczkowej $\text{Hg}_{(p)}$. Gazowe formy rtęci adsorbują się na popiele lotnym a następnie są usuwane w systemach odpylających. Do najbardziej znanych systemów odpylających zaliczamy elektrofiltry. W elektrofiltrze (ESP – *Electrostatic Precipitator*) przebiegają bardzo ważne procesy. Następuje wydzielanie się z gazów spalinowych pyłów, czyli popiołów lotnych. Na powierzchni pyłów adsorbują się znaczne ilości rtęci, głównie formy utlenionej Hg^{2+} , przechodząc w formę $\text{Hg}_{(p)}$. Na wzrost efektywności tego procesu ma wpływ większy udział formy Hg^{2+} , niższa temperatura spalin, większa ilość części palnych w popiołach lotnych, mniejsze rozmiary ziaren pyłu oraz małe stężenie SO_3 w gazach spalinowych (Gale i in., 2008; Senior & Johnson, 2005; B. Wu i in., 2000). Zmiana warunków może również powodować desorpcję rtęci z cząsteczek pyłu do fazy gazowej $\text{Hg}_{(p)} \rightarrow \text{Hg}^{2+}$ (C. W. Lee i in., 2008).

W elektrofiltrach możliwe jest usunięcie nawet do 83% rtęci z gazów spalinowych w przypadku kotłów fluidalnych, przy średniej wartości 36% obejmujących zarówno kotły fluidalne, jak i pyłowe (Chmielniak T. i in., 2010; US EPA, 2002; S. J. Lee i in., 2006).

3.2.3. Odpylanie gazów spalinowych w filtrach tkaninowych

Zadaniem filtrów tkaninowych (FF- *Fabric Filters*) jest podobnie jak w przypadku elektrofiltrów, usunięcie cząstek pyłu z gazów spalinowych. Razem z cząstkami pyłu usuwana jest także rtęć $\text{Hg}_{(p)}$ zaadsorbowana na ich powierzchni. W porównaniu z elektrofiltrami, filtry tkaninowe posiadają niższą temperaturę spalin oraz dłuższy czas kontaktu cząstek pyłu z gazami spalinowymi. Ponadto filtry tkaninowe mają wyższą skuteczność redukcji emisji rtęci ze spalin, ze względu na to, że wychwytyują znacznie drobniejsze cząstki stałe, niż w przypadku zastosowania innych metod odpylania. Filtry workowe potrafią usunąć do 90% rtęci zawartej w spalinach emitowanych podczas spalania węgla kamiennego (Wichliński i in., 2012).

3.2.4. Usuwanie rtęci w procesie odsiarczania spalin

Kolejną metodą powodującą usunięcie rtęci po procesie spalania, jest odsiarczanie. Mając na uwadze postać produktów oraz substratów, można tę metodę podzielić na mokrą, półsuchą oraz suchą. Biorąc pod uwagę skuteczność w redukcji emisji rtęci, najlepiej zbadany jest mechanizm usuwania rtęci w mokrych i półsuchych systemach odsiarczania spalin:

- Mokre odsiarczanie spalin (WFGD – *Wet Flue Gas Desulfurization*) realizowane jest w skrubkach przy wykorzystaniu roztworów wodnych. Duży udział utlenionej formy rtęci w gazach spalinowych powoduje wysoką skuteczność usunięcia rtęci tą metodą. Utleniona forma rtęci Hg^{2+} , która jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, zostaje zatrzymana w roztworze absorpcyjnym w postaci siarczku rtęci HgS . Istotne jest w tej metodzie zwrócenie uwagi na monitorowanie stężenia siarczynów w roztworze absorpcyjnym, gdyż jon HSO_3^- reaguje z Hg^{2+} , w wyniku czego powstaje Hg^0 . Możliwa jest również redukcja Hg^{2+} przez jony metali takich jak: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , co również prowadzi do powstania rtęci Hg^0 . Rtęć elementarna, ze względu na to, iż nie jest rozpuszczalna w wodzie, nie jest usuwana ze spalin w tej metodzie. Stosując tą metodę można zmniejszyć emisję rtęci do atmosfery o 40% w przypadku węgla brunatnego, 15-35% w przypadku węgla subbitumicznych i nawet 60-80% w przypadku węgla bitumicznych (Pakuluk, 2012; Pavlish i in., 2010).
- Półsuche odsiarczanie spalin (SDA – *Spray Drying Absorption*) w tej metodzie rtęć elementarna oraz utleniona mogą zostać zaadsorbowane przez popiół lotny, siarczyn wapnia lub cząsteczki siarczynu wapnia. Ponadto rtęć może być również usunięta podczas przepływu spalin przez elektrofiltry lub filtry workowe. Skuteczność usuwania rtęci wynosi od 35 do 90%.

3.2.5. Iniekcja sorbentów pylistych do gazów spalinowych

Jedną z metod oczyszczania rtęci po procesie spalania jest iniekcja pylistych sorbentów. Metoda ta polega na wprowadzeniu najczęściej pylistych węgla aktywnych do gazów wychodzących z kotła. Obecnie jest to najskuteczniejszy sposób kontroli emisji rtęci ze spalin. Sorbent jest wtryskiwany do gazów spalinowych i przekształca rtęć elementarną w rtęć utlenioną. Sorbenty są impregnowane siarką, bromem lub chlorem, aby mogły skutecznie adsorbować rtęć elementarną. Najczęściej stosowanymi sorbentami do adsorpcji rtęci gazowej są pyliste węgle aktywne (PACs – *Powdered Activated Carbons*) lub bromowane węgle aktywne. Inne sorbenty stosowane do redukcji emisji rtęci to sorbenty wapniowe oraz sodowe, jak również iły i zeolity, sorbenty wapienne i krzemowo-wapienne. Należy wziąć pod uwagę fakt, że wstrzykiwanie pylistych węgla aktywnych może mieć ograniczenia, a najważniejszym z nich jest to, że są to materiały jednorazowego użytku. Większość węgla aktywnych działa w oparciu o mechanizmy adsorpcji chemicznej, co wiąże się z trudnościami regeneracji, przez co zachodzi ciągła produkcja odpadów rtęciowych. Z tego powodu sorbenty regenerowane są atrakcyjnym rozwiązaniem (H. Xu i in., 2015). Dzięki zastosowaniu regenerowanych sorbentów można osiągnąć skuteczność na poziomie 100% (Li i in., 2020; Rodríguez-Pérez i in., 2013). W ciągu ostatnich kilkunastu lat sorbenty oparte na złocie i srebrze, w szczególności zeolity impregnowane srebrem i materiały węglowe impregnowane złotem, zostały uznane za skuteczne sorbenty rtęciowe do oczyszczania strumieni gazu wytwarzanych w przemyśle (Demirel i in., 2007).

Możliwe są dwa miejsca iniekcji sorbentu do spalin: przed elektrofiltrem lub za elektrofiltrem. W drugim przypadku montuje się układ dozowania sorbentu i zabudowuje filtr workowy do odpylania spalin z cząstek sorbentu.

Dozowanie sorbentu pylistego przed elektrofiltrem powoduje kilka utrudnień (Gostomczyk i in., 2010):

- wysoka temperatura spalin wpływa negatywnie na skuteczność sorpcji;
- stosunek atomowy C:Hg powinien wynosić około 1000:1, w związku z tym ilość stosowanego sorbentu musi być bardzo duża, co generuje wysokie koszty;
- stosując pyliste węgle aktywne zwiększa się zawartość pierwiastka węgla w popiele, co ogranicza możliwość jego utylizacji;
- podczas iniekcji sorbentu do ostatniej strefy elektrofiltrowego istnieje problem utylizacji popiołu odbieranego z tej strefy, ze względu na dużą zawartość w nim pierwiastka węgla i rtęci;
- niewystarczający czas na kontakt sorbentu z rtęcią;

Skuteczność usuwania rtęci podczas iniekcji pylistych węgli aktywnych do spalin przed elektrofiltrem wynosi średnio 60%.

Wadą dozowania sorbentu pylistego za elektrofiltrem jest konieczność zabudowy dodatkowego filtra workowego, co generuje dodatkowe nakłady inwestycyjne a także koszty operacyjne związane z eksploatacją filtra workowego. Jednak takie rozwiązanie posiada swoje zalety, do których zaliczamy:

- niższą temperaturę spalin, która korzystnie wpływa na skuteczność sorpcji;
- stosunek atomowy C:Hg może wynosić zaledwie 12:1, dlatego stosuje się mniejsze ilości sorbentu;
- dłuższy czas kontaktu sorbentu zatrzymanego na filtrze tkaninowym z gazami spalinowymi;
- wydzielane w elektrofiltrze popioły lotne nie są zanieczyszczone węglem aktywnym;
- wydzielany w filtrze tkaninowym pylisty węgiel aktywny nie stanowi problemu podczas utylizacji.

Badania wykazują, że skuteczność usuwania rtęci przy iniekcji pylistej węgli aktywnych do spalin po elektrofiltrze jest bardzo wysoka i w zależności od warunków technologicznych może dochodzić nawet do 100% (Landreth i in., 2007; W. Xu i in., 2013).

Skuteczność usuwania rtęci przy wykorzystaniu tej metody zależy od specjacji rtęci w spalinach, temperatury i składu spalin, wielkości dawki sorbentu (mierzona jest stosunkiem atomowym C:Hg), stopnia wymieszania sorbentu w spalinach, czasu kontaktu sorbentu ze spalinami a także skuteczności urządzeń odpylających, w których wydzielany jest sorbent (Bustard i in., 2004; Olson i in., 2009). Należy również wziąć pod uwagę, że skład gazów spalinowych może wpływać na usuwanie rtęci, m.in. obecność SO_3 w gazach spalinowych może zmniejszyć wychwytywanie rtęci przez węgle aktywne. Ulega on utlenieniu na węglu aktywnym, w wyniku czego powstaje kwas siarkowy H_2SO_4 , który osadza się na powierzchni węgla aktywnego i wypiera kwas solny. W efekcie następuje mniejsze utlenianie Hg^0 do Hg^{2+} w porach węgla aktywnego (Sjostrom i in., 2009).

3.2.6. Metody alternatywne

Utlennianie rtęci pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) to kolejna z metod usuwania jej ze spalin. Jak już wspomniano, utleniona forma rtęci jest dużo łatwiejsza do usunięcia ze spalin, w porównaniu z formą elementarną. Fotoutlenianie wpływa korzystnie na zmniejszenie emisji rtęci do środowiska. Procesy fotochemiczne polegają na przemianach chemicznych wynikających z absorpcji promieniowania świetlnego. Charakteryzują się licznymi zaletami, do których można zaliczyć selektywność i reaktywność, łatwość w kontrolowaniu przebiegu reakcji, możliwość prowadzenia procesów w niskiej temperaturze. Fotochemiczna reakcja rtęci z różnymi gazami

w spalinach stanowi atrakcyjną alternatywę dla procesów wychwytywania rtęci opartych na sorbentach lub skrubkach. Ogólny opis reakcji pomiędzy rtęcią a tlenem pod wpływem światła o długości 253,7 nm został zaproponowany przez Dickinsona i Sherrilla: $\text{Hg} + 2\text{O}_2 + 253,7 \text{ nm light} \rightarrow \text{HgO} + \text{O}_3$ (Dickinson & Sherrill, 1926). W tym przypadku rtęć ułatwia zajście reakcji powstania ozonu, a ozon utlenia rtęć tworząc tlenek rtęci. Fotochemiczne tworzenie się tlenku rtęci może mieć również istotny wpływ na pomiar rtęci w gazach spalinowych oparty na promieniowaniu UV (Jia i in., 2010).

4. Uwalnianie rtęci z paliw alternatywnych w procesie niskotemperaturowej pirolizy

Piroliza jest procesem ogrzewania materii organicznej w strumieniu gazu płuczącego, bez dostępu tlenu lub innego czynnika utleniającego. Pod wpływem temperatury następuje rozkład złożonych związków chemicznych do związków o mniejszej masie cząsteczkowej (García i in., 2022). W wyniku tego procesu powstaje frakcja ciekła zwana olejem pirolitycznym, frakcja gazowa zwana gazem pirolitycznym oraz stała pozostałość zwana karbonizatem.

Według danych literaturowych głównym parametrem decydującym o skuteczności uwalniania rtęci w procesie pirolizy jest temperatura (Misztal i in., 2022) i jest ona ściśle związana z materiałem, jaki jest poddawany pirolizie niskotemperaturowej. Dla węgla kamiennego temperatura procesu mieści się w przedziale 200-400 °C, a skuteczność usuwania rtęci wynosi nawet do 70%. W przypadku biomasy, proces termicznej preparacji nazywany jest toryfikacją i przeprowadza się go w zakresie temperatur 200-350 °C. W tych temperaturach następuje usunięcie z próbki 92-95% rtęci (Dziok, 2019).

Na całym świecie prowadzone są badania nad możliwością wykorzystania pirolizy, w tym pirolizy niskotemperaturowej jako metody przetwarzania wybranych grup odpadów w celu wytworzenia użytecznych produktów w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego. Metoda pirolizy to innowacyjna technologia zagospodarowania odpadów komunalnych, pozwalająca na ograniczenie negatywnego wpływu odpadów na środowisko. Obecnie w Polsce nie ma przemysłowej instalacji do pirolizy stałych odpadów komunalnych, a jedynie pilotażowa instalacja do pirolizy odpadów RDF. Efektywna utylizacja odpadów jest zatem wyzwaniem pod względem technologicznym, materiałowym i ekonomicznym. W tabeli 4.1 przedstawiono analizę SWOT dotyczącą procesu niskotemperaturowej pirolizy do uwalniania rtęci (i nie tylko) z odpadów/ paliw alternatywnych.

Tabela 4.1. Analiza SWOT dotycząca procesu niskotemperaturowej pirolizy do uwalniania rtęci (i nie tylko) z odpadów/paliw alternatywnych.

MOCNE STRONY:	SŁABE STRONY:
Niskotemperaturowa piroliza jest procesem przyjaznym dla środowiska. Eliminuje wpływ składowania na środowisko, poprzez zmniejszenie objętości i masy odpadów komunalnych. Charakteryzuje się niższą temperaturą procesu w porównaniu ze spalaniem, co w konsekwencji prowadzi do niższej emisji zanieczyszczeń do powietrza, w tym polibromowanych difenylesterów (PBDE). Dzięki neutralnej atmosferze procesu podczas pirolizy uwalniane są mniejsze ilości NO_x oraz SO₂, które są wysoce	- Obecność związków chloru, które prowadzą do korozji instalacji. Stopień zagrożenia korozją można oszacować określając zawartość chloru w paliwie. Odpady charakteryzują się niejednorodnym składem chemicznym, dlatego zawartość chloru może być zróżnicowana - Prezentowane w literaturze wyniki sugerują, że inwestycja jest opłacalna dla prototypowej pilotażowej instalacji RDF, przy założonych parametrach techniczno-ekonomicznych (Rajca i in., 2020). W Polsce nie funkcjonują jednak

niebezpieczne dla atmosfery oraz całkowicie zapobiega tworzeniu się polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/F) (Sipra i in., 2018). Podczas pirolizy, dzięki atmosferze redukcyjnej, tworzy się H₂S, dzięki czemu siarka jest łatwiejsza do usunięcia niż z SO₂ (Grieco & Baldi, 2012). • Mocną stroną procesu pirolizy jest jego elastyczność. Zmieniając niektóre parametry procesu, takie jak temperaturę, szybkość ogrzewania, można otrzymać różną wydajność i jakość produktów stałych, ciekłych i gazowych. • Możliwość przetwarzania różnych frakcji stałych odpadów komunalnych. Wykorzystanie jednego mechanizmu pirolizy do wszystkich rodzajów odpadów jest niemożliwe. Odpady są materiałami niejednorodnymi. Mechanizm pirolizy można dostosować do różnych rodzajów odpadów komunalnych, takich jak: tekstylia, guma z opon, odpady celulozowe, tworzywa sztuczne, czy osady ściekowe. Najczęściej wykorzystywanym paliwem w pirolizie jest RDF, który stanowi wyselekcjonowaną frakcję palną stałych odpadów komunalnych. Jego zaletą jest fakt, że można wpływać na jego jakość w procesie produkcji poprzez dobór surowca odpadowego lub zastosowanie odpowiednich technik unieszkodliwiania odpadów. • Instalacja do procesu pirolizy jest niewielkich rozmiarów, dlatego taką instalację można zlokalizować na terenie regionalnego zakładu unieszkodliwiania odpadów komunalnych, co jest stosunkowo wygodnym i tanim rozwiązaniem.	lokalne instalacje do termicznego przekształcania odpadów komunalnych metodą pirolizy, dlatego opłacalność tej inwestycji nie została zweryfikowana.
SZANSE: • Proces termicznego przetwarzania odpadów w energię odgrywa ważną rolę w gospodarce o obiegu zamkniętym w odniesieniu do gospodarowania pozostałą frakcją zmieszanych odpadów komunalnych, której nie można ponownie wykorzystać ani poddać recyklingowi. • Istnieje wiele badań na całym świecie, które dotyczą wykorzystania pirolizy jako metody termicznego przekształcenia odpadów. • Produkty z procesu pirolizy stanowią bardzo dobrą alternatywę dla paliw kopalnych. Obserwacja parametrów pirolizy i ich wpływu na produkty pirolizy dostarcza konkretnych informacji na temat możliwości wykorzystania powstałych produktów. Nowe inwestycje w instalacje termicznego przekształcania odpadów – w tym pirolizy mogą być finansowane ze środków krajowych. Największą instytucją wspierającą takie inwestycje w Polsce jest Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.	ZAGROŻENIA: • Istnieje brak unijnego dofinansowania inwestycji związanych z instalacjami do termicznego przekształcania odpadów komunalnych, w tym pirolizy. Może mieć to negatywny wpływ na proces rozwoju takich instalacji. Jednostkom samorządu terytorialnego odpowiedzialnym za gospodarkę odpadami będzie trudniej finansować z własnych budżetów te przedsięwzięcia. • Lokalizacja obiektów termicznego przekształcania odpadów we współczesnych miastach stanowi coraz większy problem dla urbanistów. Pomimo, że takie inwestycje są ogólnie pożądane i korzystne dla społeczeństwa, ludzie na ogół nie chcą, aby grunty w ich pobliżu były wykorzystywane do tego celu. Najważniejszymi czynnikami sprzyjającymi negatywnej reakcji na niechciane obiekty mogą być niepożądane konsekwencje zdrowotne i materialne, niekorzystne zmiany w jakości życia, efekt estetyczny obiektu czy rodzaj obiektu. Władze stoją więc przed ogromnym wyzwaniem, gdyż muszą przekonać społeczeństwo do przyjęcia

	określonego kierunku działań, przeprowadzić zakrojoną na szeroką skalę inicjatywę edukacyjną skierowaną do dzieci, młodzieży i osób starszych. • Proces pirolizy wiąże się z koniecznością segregacji odpadów. Od wielu lat różne analizy gospodarki odpadami wskazują na niewystarczającą edukację ekologiczną Polaków w zakresie właściwego postępowania z odpadami. • Ciągłe zmiany przepisów prawnych, chociażby dotyczące zakazu składowania odpadów o cieple spalania >6MJ/kg, który będzie jednym z fundamentów nowej reformy w Polsce.
--	---

Prezentowane w literaturze wyniki badań nad uwalnianiem rtęci z paliw stałych w procesie niskotemperaturowej pirolizy są bardzo obiecujące. Skuteczność uwalniania rtęci tą metodą jest uzależniona bezpośrednio od indywidualnych właściwości surowca a także od parametrów technologicznych procesu. Zestawienie danych literaturowych uzyskanych skuteczności uwalniania rtęci z paliw stałych wraz z zastosowanymi parametrami technologicznymi przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Zestawienie danych literaturowych dotyczących skuteczności uwalniania rtęci z paliw stałych w procesie niskotemperaturowej pirolizy.

Rodzaj paliwa	Nazwa próbki	Temperatura procesu [°C]	Skuteczność uwalniania rtęci [%]	Źródło
WĘGIEL	Węgiel kamienny	350	50	(Chmielniak i in., 2013)
	Węgiel kamienny	300	20-80	(Iwashita i in., 2004)
	Węgiel kamienny	300	15-88	(Uruski i in., 2015)
	Węgiel brunatny	350	99	(Chmielniak i in., 2013)
	Węgiel brunatny	275	70	(Guffey & Bland, 2004)
ODPADY	Mieszanina osadów ściekowych i odpadów komunalnych	300	80	(Sun i in., 2020)
	Mieszanina drewna rozbiórkowego (20% mas.) i RDF (80% mas.)	220	82	(Edo i in., 2017)
	Mieszanina odpadów komunalnych (80% mas.) i drewna rozbiórkowego (20% mas.)		86	
	Frakcja nadsitowa stałych odpadów komunalnych	250	>87	(Kuo i in., 2019)
	RDF	300	97	(Dziok, 2023)
	Osad ściekowy	300	91	
BIOMASA DRZEWNA	Kora grabu	200	20	(Dziok i in., 2020)
		250	32	
		300	91	
		350	96	
	Drewno grabu	200	31	
		250	32	
		300	82	
		350	93	

Rodzaj paliwa	Nazwa próbki	Temperatura procesu [°C]	Skuteczność uwalniania rtęci [%]	Źródło
	Kora sosny	300	88	(Dziok, 2023)

Ze względu na małą ilość danych literaturowych dotyczących procesu niskotemperaturowej pirolizy paliw alternatywnych oraz niejednorodność tych materiałów, nie można jednoznacznie stwierdzić wpływu tego procesu na zmianę właściwości paliwa, w tym zawartości rtęci. Istnieje konieczność przeprowadzania większej liczby badań dla paliw alternatywnych lub frakcji odpadów komunalnych pod względem możliwości uwalniania z nich rtęci w procesie niskotemperaturowej pirolizy.

5. Teza, cel i zakres pracy

Skuteczność uwalniania rtęci z odpadów w procesie wstępnej preparacji termicznej uwarunkowana jest wieloma czynnikami. Należy do nich zaliczyć właściwości odpadów, a w szczególności sposób występowania w nich rtęci oraz parametry procesowe. W przypadku odpadów, metoda ta nie została zweryfikowana a biorąc pod uwagę ich różnorodność i źródła pochodzenia, skuteczność tej metody może być istotnie różna. Stąd też na podstawie wyników dotychczasowych badań własnych, jak i prezentowanych w literaturze naukowej, sformułowano następującą tezę:

„Proces niskotemperaturowej pirolizy jest skuteczną metodą uwalniania rtęci z odpadów generowanych w sektorze komunalno-bytowym, pozwalającą na znaczące obniżenie emisji rtęci w przypadku stosowania ich jako stałych paliw alternatywnych bez konieczności stosowania dodatkowych technik do usuwania rtęci ze spalin”.

W celu weryfikacji sformułowanej ogólnej hipotezy badawczej w pracy postawione zostały i sprawdzone na drodze zaplanowanych eksperymentów następujące szczegółowe hipotezy badawcze:

1. Zawartość rtęci w odpadach uwarunkowana jest ich rodzajem i pochodzeniem.
2. Dynamika uwalniania rtęci z odpadów pod wpływem ogrzewania jest różna i uzależniona od ich rodzaju.
3. Głównymi parametrami wpływającymi na ilość uwolnionej rtęci w procesie niskotemperaturowej pirolizy są temperatura i czas przebywania próbki w temperaturze końcowej, która szczególnie istotna jest w przypadku stosowania niższych temperatur.
4. Niezależnie od grupy odpadu, proces uwalniania rtęci w niskotemperaturowej pirolizie przebiega podobnie pod względem jakościowym.
5. W wyniku ogrzewania następuje uwalnianie rtęci z odpadów, co może być przyczyną jej niekontrolowanej emisji w procesach ich składowania, przetwarzania i termicznej utylizacji.
6. Niskotemperaturowa piroliza pozwala na poprawę parametrów jakościowych odpadów jako paliwa alternatywnego.

Jako cel pracy przyjęto wieloaspektową analizę możliwości uwalniania rtęci z wybranych rodzajów odpadów komunalnych w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 150-450 °C, co pozwoliło na niemal całkowite uwolnienie rtęci. Określono wpływ czasu przebywania w temperaturze końcowej i natężenia przepływu gazu procesowego na uwalnianie rtęci z odpadów. Ponadto wyznaczono energię aktywacji uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów. Przedstawiono również wyniki analizy wpływu doboru temperatury procesu obróbki

termicznej indywidualnie dla każdego rodzaju odpadów, na zmniejszenie zawartości rtęci w odpadach. Dokonano również analizy wzajemnych zależności pomiędzy zawartością rtęci, a zawartością siarki i popiołu. Scharakteryzowano karbonizaty otrzymane w wyniku niskotemperaturowej pirolizy, co było podstawowym celem pracy, a także dokonano oceny możliwości ograniczenia emisji rtęci.

6. Metodyka badań

6.1. Materiał badawczy

6.1.1. Próbkki do badań porównawczych zawartości rtęci w analizowanych rodzajach odpadów

Pierwsza część badań eksperymentalnych miała na celu porównanie zawartości rtęci w grupach odpadów, które stanowią główny składnik paliw alternatywnych wytwarzanych ze stałych odpadów komunalnych. Analizom poddano próbki, które trafiają do odpadów zmieszanych w gospodarstwie domowym. Były to próbki produktów z papieru, takich jak karton, tektura, gazety, czasopisma kolorowe, kartki z zeszytów czy papier toaletowy, próbki tekstyliów, tworzyw sztucznych, folii. Były to reprezentatywne próbki określonej grupy odpadów wytwarzanych przez jedno gospodarstwo domowe w ciągu jednego miesiąca. Ponadto analizowano również zawartość rtęci w innych próbkach odpadów powszechnie wytwarzanych przez sektor komunalny, do których należy guma ze zużytych opon samochodowych, uzyskana z polskich zakładów pirolizy zużytych opon oraz jej karbonizaty uzyskane w temperaturze 500 °C, próbki paliw RDF wytworzonych ze stałych odpadów komunalnych przez Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK), a także próbki osadów ściekowych, które pochodzą z miejskiej oczyszczalni ścieków. W tabeli 6.1 zestawione zostały źródła pochodzenia i rodzaje pobranych próbek odpadów oraz stosowane w dalszej części rozprawy kodowe oznaczenia próbek.

Tabela 6.1. Charakterystyka próbek stosowanych w badaniach.

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki (morfologia próbki)	Pochodzenie próbki
K1	Karton	Opakowania do przesyłek kurierskich
K2		Mieszanka kartonów zgromadzonych przez jedno gospodarstwo domowe w okresie jednego miesiąca
K3		Opakowania do przechowywania
K4	Tektura	Opakowania tekturowe z okładek zeszytów
P1	Papier	Mieszanka odpadów z papieru wytworzonych przez jedno gospodarstwo domowe w okresie jednego miesiąca
P2		Kartki z zeszytu
P3		Kartki z gazet białych
P4		Kartki z czasopism kolorowych
P5		Listki papieru toaletowego

Oznaczenie próbki	Rodzaj próbki (morfologia próbki)	Pochodzenie próbki
T1	Tekstylia	Mieszanka różnych tekstyliów z bawełny i poliestru
T2		Mieszanka tekstyliów zgromadzonych przez jedno gospodarstwo domowe w okresie jednego miesiąca
T3		T-shirt, 100% poliester
T4		T-shirt, 100% bawełna
T5		Sweter, 100% wełna z alpaki
TS1	Folia	Mieszanka odpadów z folii
TS2		Mieszanka odpadów z folii wytworzonych przez jedno gospodarstwo domowe w okresie jednego miesiąca
TS3	Plastik	Mieszanka odpadów z plastiku wytworzonych przez jedno gospodarstwo domowe w okresie jednego miesiąca
G1	Guma	Guma ze zużytych opon samochodowych pozyskana z krajowego zakładu utylizacji opon
G2		
KG1	Karbonizat z gumy	Karbonizat z gumy ze zużytych opon samochodowych, uzyskany w temperaturze 500 °C
KG2		
KG3		
RDF1	RDF	Paliwa RDF wytworzone ze stałych odpadów komunalnych przez Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych
RDF2		
RDF3		
RDF4		
RDF5		
RDF6		
RDF7		
OŚ1	Osad ściekowy	Osady ściekowe pochodzące z miejskiej oczyszczalni ścieków
OŚ2		
OŚ3		
OŚ4		

6.1.2. Próbki odpadów użyte do zbadania wpływu parametrów procesowych na uwalnianie rtęci w procesie niskotemperaturowej pirolizy i wyznaczenia kinetyki procesu uwalniania rtęci

Do tej części badań eksperymentalnych wybrano po jednej próbce dla głównych rodzajów analizowanych odpadów w pierwszej części badań (patrz podrozdział 6.1.1). Były to próbki wybranych rodzajów odpadów, które stanowią główny składnik paliw alternatywnych wytwarzanych ze stałych odpadów komunalnych. Należały do nich: papier (P1), karton (K2), tekstylia (T2), plastik (TS3) oraz folia (TS2). Były to próbki reprezentatywne, ze względu na najdłuższy czas ich gromadzenia (jeden miesiąc). Do badań wybrano również próbkę gumy (G2), która została pozyskana z krajowego zakładu utylizacji opon. Dodatkowo przeanalizowano próbki RDF (RDF1-6) i osadów ściekowych (OŚ1 i OŚ3), ponieważ charakteryzują się one dużą zmiennością właściwości w zależności od pochodzenia. Próbki RDF wyprodukowane zostały przez Regionalne Instalacje Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK). W przypadku osadów ściekowych wytypowano dwie próbki osadów komunalnych o niskiej (OŚ3) i wysokiej zawartości rtęci (OŚ1), które pochodziły z miejskich oczyszczalni ścieków komunalnych. Analizom w tej części badań poddano 14 próbek odpadów.

Próbki te zostały użyte do zbadania wpływu parametrów procesowych, takich jak temperatura, czas wytrzymywania próbki w końcowej temperaturze preparacji oraz natężenie przepływu gazu płuczącego, na skuteczność uwalniania rtęci z odpadów podczas niskotemperaturowej pirolizy. Dodatkowo wyznaczono kinetykę uwalniania rtęci.

6.1.3. Próbki odpadów do badań uwalniania pierwiastków ekotoksycznych w procesie niskotemperaturowej pirolizy

W tej części badań analizie poddano 8 próbek, po jednej z każdego analizowanego rodzaju odpadów (patrz podrozdział 6.1.2), tj. karton (K2), papier (P1), tekstylia (T2), folia (TS2), plastik (TS3), guma (G2), RDF (RDF2) oraz osad ściekowy (OŚ3).

6.2. Określenie składu frakcyjnego badanych próbek RDF

Dla trzech próbek RDF wykonano badanie morfologiczne, które miało na celu określenie zawartości poszczególnych frakcji odpadów. Do badań wybrano próbki RDF o stosunkowo dużej wielkości cząstek (poniżej 50 mm). Umożliwiło to ręczne wydzielenie poszczególnych frakcji odpadów: folii, plastiku, odpadów papierowych, tekstyliów i aluminium. Drobne frakcje, których nie można było sklasyfikować, przypisano do grupy oznaczonej jako inne. Poszczególne frakcje zważono na wadze technicznej z dokładnością 0,01 g i odniesiono do początkowej masy próbki. W przypadku trzech pozostałych próbek RDF, informację o ich składzie morfologicznym otrzymano z Regionalnych Instalacji Przetwarzania Odpadów Komunalnych (RIPOK). Tak uzyskany skład frakcyjny próbek przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Skład frakcyjny próbek RDF.

Kod próbki	Udział zebranych frakcji [% mas.]					
	Folia	Plastik	Odpady papierowe	Tekstylia	Aluminium	Inne
RDF-1	50,0	22,8	2,9	2,0	1,0	21,3
RDF-2	21,5	30,2	15,6	29,0	2,7	1,0
RDF-3*	25,6	23,9	25,2	22,7	0,0	2,6
RDF-4	35,2	16,8	20,9	18,4	4,0	4,7
RDF-5*	16,4	40,1	18,3	21,4	3,7	0,1
RDF-6*	18,2	38,8	3,5	1,5	1,8	36,3
Średnia	27,7	28,8	14,4	15,8	2,2	11,1

* wyniki o składzie morfologicznym otrzymano od RIPOK

6.3. Preparatyka próbek

Próbki odpadów suszono w temperaturze pokojowej (19-21 °C), aż do uzyskania stanu powietrzno-suchego (stan przybliżonej równowagi z wilgocią zawartą w powietrzu). Próbki zostały zhomogenizowane i zmielone w celu przygotowania próbek analitycznych. Ze względu na różne właściwości badanych próbek, stosowano odpowiednią metodę rozdrabniania. Próbki odpadów

z papieru, kartonu, tekstylnych i foliowych rozdrobniono przy wykorzystaniu młynka nożowego LMN - 100 firmy Testchem. Próbkę tworzyw sztucznych, opon samochodowych i RDF mielono za pomocą młynka kriogenicznego Freezer/Mill 6870D firmy SpexSamplePrep. Próbkę osadu ściekowego, który po procesie suszenia ulega zbrylaniu, rozdrobniono przy użyciu młynka walcowo-pierścieniowego LAB - 09-200 firmy EKO-LAB. Normy dotyczące analizy odpadów wymagają cząstek o wielkości poniżej 1,0 mm (PN-EN ISO 21656:2021-08), jednak w celu zwiększenia jednorodności próbki laboratoryjnej i precyzji uzyskanych wyników, próbki odpadów zmielono do wielkości cząstek poniżej 0,5 mm.

6.4. Analiza techniczna i elementarna

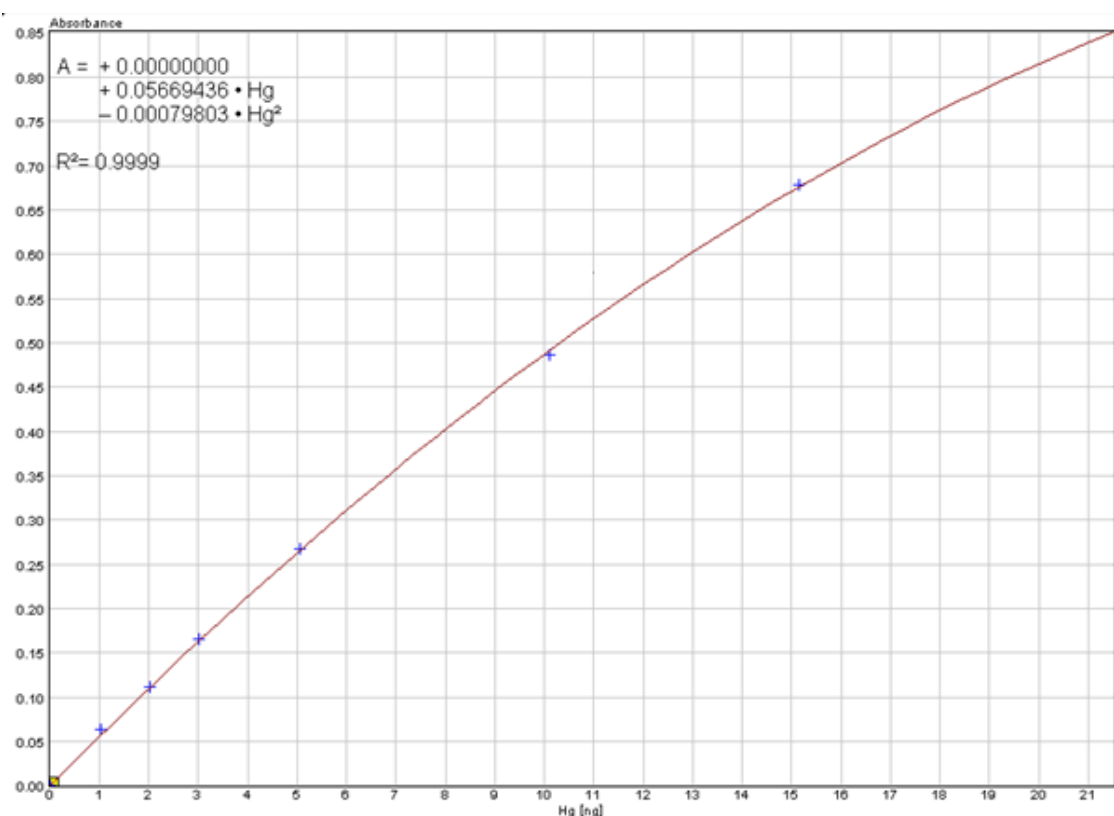
Badane próbki zostały poddane analizie technicznej i elementarnej. Oznaczono zawartość wilgoci, popiołu, części lotnych, pierwiastków węgla, wodoru, siarki, a także wyznaczono wartość ciepła spalania. Ponadto przeprowadzono analizę zawartości chloru, co zostało wykonane przez akredytowane laboratorium w firmie „Energopomiar” Sp. z o.o. Wszystkie oznaczenia były zgodne z obowiązującymi dla odpadów normami. W tabeli 6.3. zestawiono wykonane analizy wraz z zastosowanymi metodami badań, ich zasadą działania oraz wykorzystywanymi normami.

Tabela 6.3. Metody badania próbek odpadów.

Parametr	Wykorzystywane urządzenia	Metoda pomiaru	Procedura/standard	Granica powtarzalności
Wilgoć W^a	Wagosuszarka MA 110.R firmy Radwag	Analiza wagowa	PN-EN ISO 21660-3:2021-08	0,1 %
Popiół A^a	Piec muflowy: 550 °C	Analiza wagowa	PN-EN ISO 21656:2021-08	0,1 %
Ciepło spalania Q_s^a	Kalorymetr IKA C 6000 firmy ELTRA	Spalanie w bombie kalorymetrycznej w tlenie pod ciśnieniem 3 MPa	ISO 1928	120 kJ/kg
Części lotne V^a	Piec muflowy: 900 °C	Analiza wagowa	PN-EN ISO 22167:2021-08	0,10%
Pierwiastek węgiel C^a	Analizator CHS-580 firmy ELTRA	Wysokotemperaturowe spalanie z detekcją produktów IR	PKN-ISO/TS 12902:2007	0,5 %
Wodór H^a	Analizator CHS-580 firmy ELTRA	Wysokotemperaturowe spalanie z detekcją produktów IR	PKN-ISO/TS 12902:2007	0,01 %
Siarka S_t^a	Analizator CHS-580 firmy ELTRA	Wysokotemperaturowe spalanie z detekcją produktów IR	Standard ASTM D-4239	0,02 %
Chlor Cl^a	Chromatograf jonowy	Chromatografia jonowa (IC)	PN-EN 15408:2011	0,1 %

6.5. Oznaczenie zawartości rtęci

Oznaczenie zawartości rtęci w badanych próbkach wykonano przy użyciu analizatora DMA-80 firmy Milestone, który wykorzystuje technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS). Urządzenie jest w pełni zgodne z metodą US EPA 7473 i z metodą ASTM D-6722-01. Analizator cechuje się innowacyjnym pomiarem rtęci bez potrzeby mineralizacji z użyciem kwasów, z unikalną optyką oraz niskim limitem detekcji. Badania walidacyjne potwierdziły, że metoda AAS z użyciem analizatora rtęci DMA-80 jest odpowiednia dla próbek odpadów. Granica wykrywalności wynosi 0,01 ng Hg, a granica oznaczalności 0,04 ng Hg. Urządzenie cechuje się ponadto wysokim stopniem dopasowania wzorców do krzywej kalibracyjnej, o czym świadczy wartość współczynnika determinacji $R^2 = 0,9999$ (rys. 6.1.).

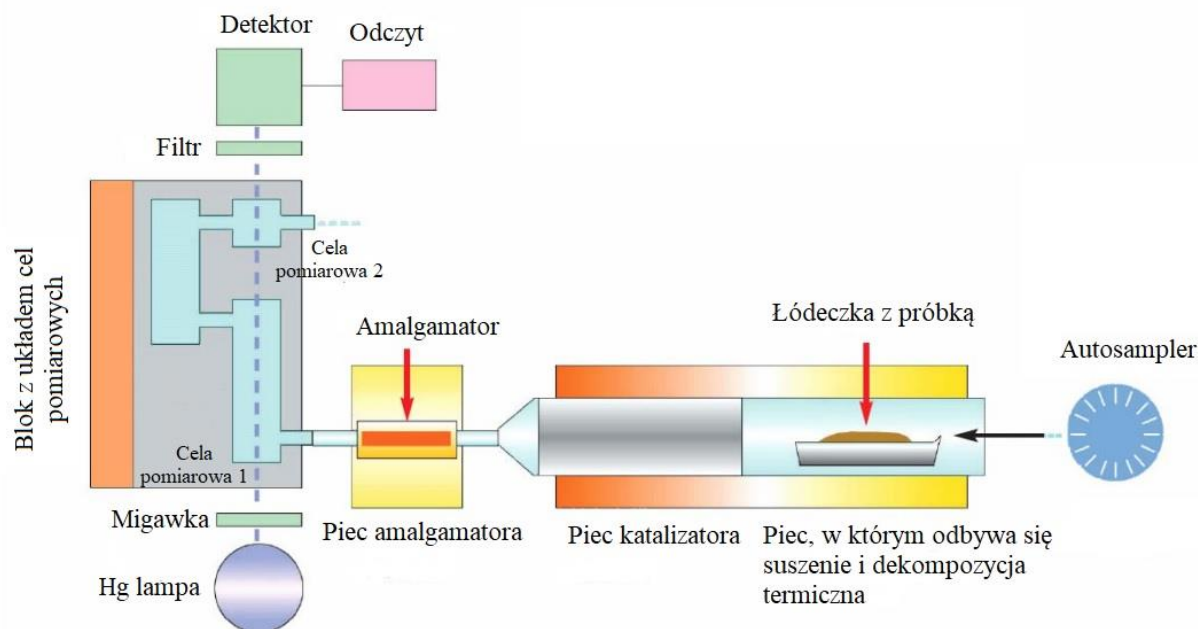


Rys. 6.1. Wykres krzywej kalibracyjnej.

6.5.1. Charakterystyka metody oznaczania zawartości rtęci

Pomiar zawartości rtęci wykonano według opisanej w tej sekcji procedury. Kwarcową łódeczkę z naważoną próbką o masie około 0,05 g, umieszczono w podajniku analizatora i rozpoczęto procedurę analityczną. Przebieg procesu analizy rtęci jest w pełni zautomatyzowany i składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest suszenie w temperaturze 300 °C, po którym w piecu, w obecności tlenu w temperaturze 850 °C następuje dekompozycja termiczna. Uwolniona z próbki rtęć wraz z produktami spalania zostaje transportowana do katalizatora. Przy pomocy katalizatora usuwane są substancje, które mogą zaburzać pomiar, np. tlenki azotu i siarki, halogenki czy związki powodujące interferencję. Kolejnym etapem jest amalgamacja. Uwolniona z analizowanej próbki rtęć jest wychwytywana przez złotą pułapkę (amalgamator) znajdującą się w oddzielnym piecu. W tym samym czasie pozostałe produkty spalania nie biorące udziału w oznaczeniu zostają wypłukane. Następnie rtęć zostaje

uwolniona w wyniku rozgrzania się pieca amalgamatora i kierowana jest w strumieniu gazu nośnego do ostatniego etapu, czyli układu cel pomiarowych, w których następuje ilościowe oznaczenie rtęci w próbce, metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej przy długości fali 253,65 nm. Czas pomiaru trwa około 5 minut. Schemat pomiarowy przedstawiono na rysunku 6.2.



Rys. 6.2. Schemat pomiarowy analizatora DMA-80 Milestone (opracowanie własne na podstawie (Milestone, 2002)).

6.5.2. Weryfikacja metody oznaczenia zawartości rtęci

Metoda oznaczania zawartości rtęci, w zakresie jej dokładności, została pozytywnie zweryfikowana (zwalidowana) przy użyciu trzech materiałów referencyjnych:

1. INCT-MPH-2,
2. LECO 502-687,
3. NIST SRM 1633c.

W celu sprawdzenia dokładności metody oznaczania zawartości rtęci, dla trzech stosowanych materiałów referencyjnych, dokonano oszacowania odchylenia standardowego (wzór 6.2), współczynnika zmienności (wzór 6.3) oraz rozstępu wyników (wzór 6.4). Dokładność metody została zweryfikowana na podstawie warunku zapisanego równaniem (6.5). W przypadku spełniania warunku metodę należy uznać za dokładną, a w przypadku niespełnienia za niedokładną. Obliczeń dokonano w oparciu o wzory zaczerpnięte z pracy (Konieczka, 2007). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6.4.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6.1)$$

gdzie:

- $\bar{x}$ – wartość średniej arytmetycznej wyników dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
- x_i – wartość i-tego wyniku dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
- n – liczba powtórzeń [–].

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6.2)$$

gdzie:

S – odchylenie standardowe dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
 $\bar{x}$ – wartość średniej arytmetycznej wyników dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
 x_i – wartość i-tego wyniku dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
n – liczba powtórzeń [–].

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (6.3)$$

gdzie:

CV – współczynnik zmienności [%],
S – odchylenie standardowe dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
 $\bar{x}$ – wartość średniej arytmetycznej dla wyników oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$].

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (6.4)$$

gdzie:

R – rozstęp wyników oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
 $x_{\max}$ – wartość maksymalna oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
 $x_{\min}$ – wartość minimalna oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],

$$\bar{x}_{\text{CRM}} - 2 \cdot S_{\bar{x}_{\text{CRM}}} \leq \text{CRM} \leq \bar{x}_{\text{CRM}} + 2 \cdot S_{\bar{x}_{\text{CRM}}} \quad (6.5)$$

gdzie:

CRM – zawartość rtęci w materiale referencyjnym (tzw. wartość odniesienia) [$\mu\text{g/kg}$],
 $\bar{x}_{\text{CRM}}$ – wartość średniej arytmetycznej wyników uzyskanych dla materiału referencyjnego [$\mu\text{g/kg}$],
 $S_{\bar{x}_{\text{CRM}}}$ – odchylenie standardowe średniej dla wyników uzyskanych dla materiału referencyjnego [$\mu\text{g/kg}$],
2 – współczynnik rozszerzenia dla poziomu ufności około 0,95 i założeniu rozkładu normalnego wielkości badanej [–].

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (6.6)$$

gdzie:

$S_{\bar{x}}$ – odchylenie standardowe średniej dla oznaczenia zawartości rtęci (jest to tzw. niepewność standardowa) [$\mu\text{g/kg}$],
S – odchylenie standardowe dla oznaczenia zawartości rtęci [$\mu\text{g/kg}$],
n – liczba powtórzeń [–].

Tabela 6.4. Wyniki walidacji dokładności metody oznaczania zawartości rtęci.

Parametr	Symbol	Jednostka	Materiał referencyjny (CRM)		
			INCT-MPH-2	LECO 502–687	NIST SRM 1633c
Wartość nominalna CRM	CRM	$\mu\text{g/kg}$	17,6	107	1005
Niepewność rozszerzona CRM	U(CRM)	$\mu\text{g/kg}$	1,6	14	22
Liczba powtórzeń badania CRM	n	–	6	6	6
Średnia z badania CRM	$\bar{x}$	$\mu\text{g/kg}$	18,3	106	1007

Parametr	Symbol	Jednostka	Materiał referencyjny (CRM)		
			INCT-MPH-2	LECO 502–687	NIST SRM 1633c
Odchylenie standardowe z badania CRM	S	µg/kg	0,7	7	15
Współczynnik zmienności	CV	%	4	7	2
Rozstęp wyników	R	µg/kg	1,7	18	35
Dokładność metody określona wg wzoru (6.5)	–	–	Został spełniony warunek dokładności metody	Został spełniony warunek dokładności metody	Został spełniony warunek dokładności metody

W tabeli 6.5. przedstawiono wyniki dotyczące walidacji powtarzalności metody oznaczania zawartości rtęci w próbkach. Obejmowały one wyznaczenie odchylenia standardowego, współczynnika zmienności oraz błędu oszacowania. Błąd oszacowania definiowany jest jako połowa przedziału ufności dla wartości oczekiwanej (Godziszewski i in., 1982) i został wyznaczony zgodnie z równaniem (6.7). Dla badanych próbek, w zależności od uzyskiwanych wyników, wykonywano od 3 do 5 powtórzeń.

$$B_{1/2} = \pm t_{\frac{\alpha}{2},k} \cdot \frac{S}{\sqrt{n-1}} \quad (6.7)$$

gdzie:

$B_{1/2}$ – błąd oszacowania [µg/kg],

$t_{\frac{\alpha}{2},k}$ – parametr z rozkładu t-Studenta dla poziomu ufności 0,95 i k stopni swobody [–],

S – odchylenie standardowe dla oznaczenia zawartości rtęci [µg/kg],

n – liczba powtórzeń [–],

k – liczba stopni swobody (k=n-1) [–].

Tabela 6.5. Wyniki walidacji w zakresie powtarzalności metody oznaczania zawartości rtęci.

Nazwa próbki	Kod próbki	Liczba powtórzeń	Średnia [µg/kg]	Odchylenie standardowe [µg/kg]	Współczynnik zmienności [%]	Błąd oszacowania [µg/kg]
Karton	K2	4	17	1,4	9	2,7
Papier	P1	4	7	1,0	14	1,8
Tekstylia	T2	5	15	1,7	11	2,4
Folia	TS2	3	5	0,6	12	1,8
Guma	G2	4	63	4,9	8	9,1
RDF	RDF2	4	765	19,6	3	36,0
Osad ściekowy	OŚ3	4	462	10,6	2	19,5

Uzyskane współczynniki zmienności nie przekraczały 14%, co należy uznać za zadowalające. Zastosowana metoda oznaczania zawartości rtęci charakteryzowała się błędem oszacowania w zakresie: od ±1,8 do ±36,0 µg/kg (odpowiadało to błędom względnym od 0,2 do 4,2% mierzonej zawartości rtęci). W świetle uzyskanych wyników walidacji należy stwierdzić, że wykorzystana w pracy metoda pomiaru zawartości rtęci przy wykorzystaniu analizatora rtęci DMA-80 charakteryzowała się zadowalającą dokładnością i powtarzalnością w całym zakresie wykonanych badań.

6.6. Badanie korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu w odpadach

Analizę statystyczną przeprowadzono dla całej populacji złożonej z 33 badanych próbek odpadów. Poszczególne próbki odpadów podzielono na 6 odrębnych rodzajów odpadów (odpady papierowe, tekstylia, tworzywa sztuczne, guma i jej karbonizaty, RDF, osady ściekowe), dla których określono istotność korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu. Ponadto, dla ośmiu próbek odpadów (patrz podrozdział 6.1.3), dla których zbadano zawartość chloru, określono istotność korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością chloru. W celu zweryfikowania istotności korelacji, analizę przeprowadzono przy wykorzystaniu testu korelacji rang Spearmana i analizy korelacji liniowej. W pierwszej kolejności wyznaczono współczynniki korelacji rang Spearmana, które zostały zweryfikowane przy pomocy wartości krytycznych testu na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Dla przypadków istotnej korelacji, zbadano również istotność współczynników korelacji funkcji liniowej dla zależności między rozpatrywanymi parametrami. Istotność otrzymanych w ten sposób współczynników poddano weryfikacji przy użyciu testu F-Snedecora dla poziomu istotności $\alpha=0,05$. Dla tworzyw sztucznych przeprowadzono wyłącznie analizę istotności współczynników korelacji funkcji liniowej ze względu na zbyt małą liczbę próbek (trzy). W celu wyeliminowania wpływu wilgoci na interpretację uzyskanych wyników, przeliczono je na stan suchy.

6.7. Oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków ekotoksycznych

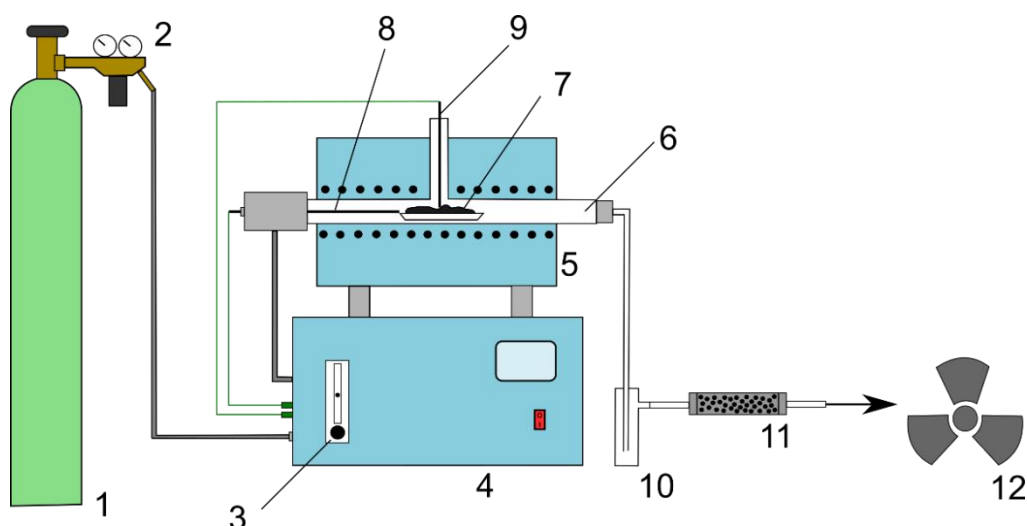
Dla wybranych rodzajów odpadów (podrozdział 6.1.3) i ich karbonizatów (uzyskanych zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 6.8) wykonano oznaczenie zawartości 11 pierwiastków ekotoksycznych. Pierwiastki te zostały wymienione w Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 24.09.2020 r. (Dz.U.2020.1860), co zostało szerzej opisane w podrozdziale 2.5. W tabeli 6.6. zestawiono wykonane analizy wraz z wykorzystaną metodą pomiaru, zasadą działania metody oraz zastosowaną normą. Pomiary te zostały wykonane przez akredytowane laboratorium firmy „Energopomiar” Sp. z o.o.

Tabela 6.6. Metody badania próbek.

Nazwa pierwiastka	Zakres akredytacji [mg/kg]	Metoda pomiaru	Procedura/standard
miedź	0,1 – 10000	Metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie-sprężonej (ICP-OES)	IB_SL_04_11 z dnia 11.05.2021r. (procedura akredytowanego laboratorium firmy „Energopomiar” Sp. z o.o.)
ołów	0,7 – 10000		
nikiel	0,1 – 10000		
chrom	0,3 – 10000		
kadm	0,06 – 10000		
kobalt	0,1 – 10000		
arsen	1 – 10000		
mangan	0,1 – 10000		
wanad	0,5 – 10000		
antymon	1,5 – 10000		
tal	1 – 500		

6.8. Termiczna preparacja próbek

Proces obróbki termicznej przeprowadzono przy wykorzystaniu aparatury laboratoryjnej, której schemat przedstawiony został na rysunku 6.3. Próbkę odpadów umieszczono w łódeczce kwarcowej i wprowadzono do poziomego pieca rurowego (temperatura 100 lub 150 lub 200 lub 250 lub 300 lub 350 lub 400 lub 450 °C). W przypadku próbki tekstyliów, badania rozpoczęto od temperatury 50 °C, ponieważ już w temperaturze 100 °C osiągnięto znaczące uwolnienie rtęci na poziomie powyżej 20%. Masa próbki wynosiła od 0,2 do 0,3 g, w zależności od jej gęstości nasypowej. Temperaturę próbki kontrolowano w sposób ciągły. Po osiągnięciu przez próbkę zadanej temperatury (co następowało po około 4 minutach), utrzymywano ją w tej temperaturze przez zadany czas. Badane próbki po schłodzeniu ważono i oznaczano w nich zawartość rtęci. Wstępną obróbkę termiczną prowadzono w strumieniu argonu o natężeniu przepływu wynikającym z planu eksperymentu. W praktyce wielkość natężenia zmieniana była od 250 do 1000 cm³/min.



Rys. 6.3. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badania procesu preparacji termicznej paliw stałych i odpadów

(1 – butla z argonem; 2 – reduktor gazowy; 3 – regulator przepływu; 4 – układ sterowania nagrzewaniem pieca; 5 – piec rurowy; 6 – reaktor kwarcowy; 7 – łódeczka z próbką; 8 – termopara kontrolująca temperaturę pieca; 9 – termopara kontrolująca temperaturę próbki; 10 – chłodnica; 11 – filtr; 12 – wyciąg laboratoryjny)

W celu oszacowania efektu uwolnienia rtęci, wykorzystano wskaźnik uwolnienia rtęci, ΔHg [%], obliczony zgodnie ze wzorem (6.8). Ubytek masy przedstawiono w załączniku nr 1 (rys. Z1 a-c), który obliczono zgodnie ze wzorem (6.9).

$$\Delta Hg = \frac{Hg_0 - Hg_t \cdot \frac{100 - \Delta m}{100}}{Hg_0} \cdot 100 \quad (6.8)$$

gdzie,

ΔHg – ilość uwolnionej rtęci [%],

Δm – ubytek masy próbki [%],

Hg_0 – początkowa zawartość rtęci w próbce [$\mu g/kg$],

Hg_t – zawartość rtęci w próbce po procesie termicznej preparacji w temperaturze t [$\mu g/kg$].

$$\Delta m = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100 \quad (6.9)$$

gdzie,

Δm – ubytek masy próbki [%],

m_p – początkowa masa badanej próbki [g],

m_k – masa badanej próbki po procesie niskotemperaturowej pirolizy [g].

6.9. Wyznaczenie kinetyki uwalniania rtęci z badanych próbek odpadów

Aby dokładniej zbadać charakterystykę uwalniania rtęci podczas pirolizy, przeprowadzono eksperymenty uwalniania rtęci dla różnych czasów wytrzymywania i temperatur. Dla analizowanego procesu pirolizy szybkość uwalniania rtęci jest proporcjonalna do ilości rtęci pozostałej w próbce w danej chwili, pomnożonej przez współczynnik reakcji zależny od temperatury. Można to opisać rozkładem jednorodnym pierwszego rzędu z asymptotą zależną m.in. od czasu i temperatury (Merdes i in., 1998; Sotiropoulou i in., 2019) - równanie (6.10). Ze zlinearyzowanej postaci równania (6.10) wyznaczono wartość współczynnika szybkości uwalniania rtęci k dla danej temperatury. Przykładową krzywą przedstawiono na rys. 6.4.

$$\frac{\Delta Hg}{\Delta Hg_{\max}} = 1 - e^{-kt} \quad (6.10)$$

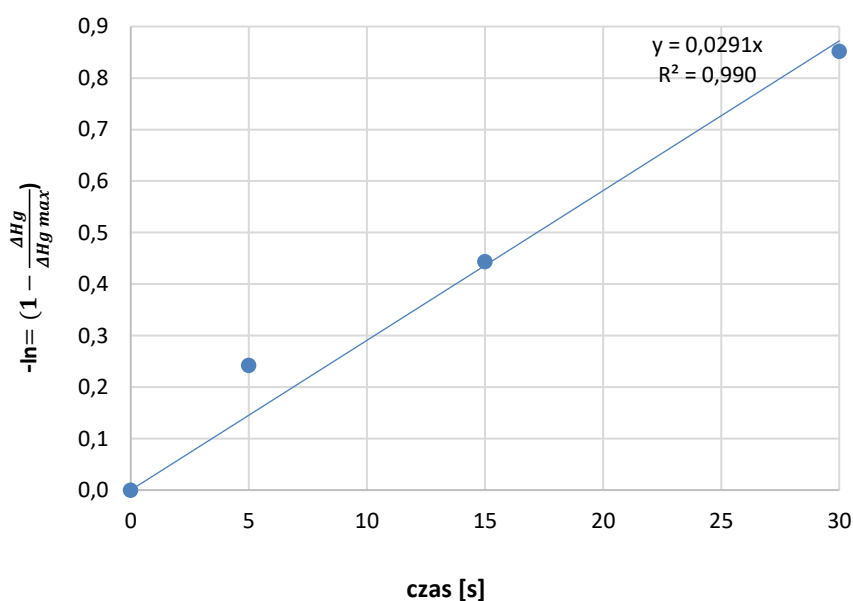
gdzie,

ΔHg – uwolnienie rtęci po czasie t [-],

$\Delta Hg_{\max}$ – maksymalne uwolnienie rtęci [-],

t – czas reakcji [min],

k – współczynnik szybkości uwalniania rtęci [min^{-1}].



Rys. 6.4. Liniowa postać równania (6.10) na przykładzie próbki K2.

Poprzez analogię do procesów determinowanych przez temperaturę i czas, m.in. do procesów dyfuzyjnych, w tym procesu suszenia (Koukouch i in., 2017), do opisu procesu uwalniania rtęci

z analizowanych próbek odpadów wykorzystano równanie Arrheniusa. Energię aktywacji określono za pomocą liniowej postaci tego równania (równanie 6.11) (Merdes i in., 1998; Sotiropoulou i in., 2019). Przykładową krzywą przedstawiono na rysunku 6.5.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.11)$$

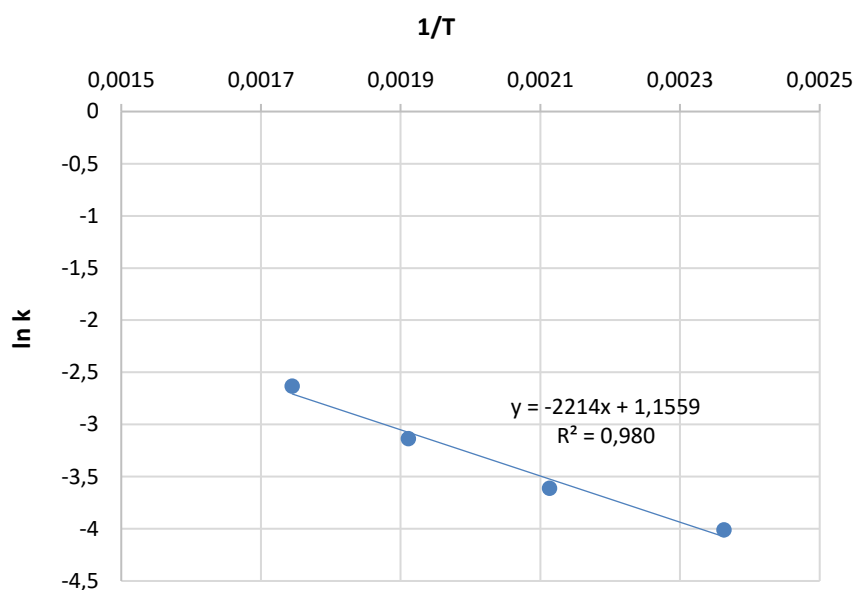
gdzie,

E_a – energia aktywacji [kJ/mol],

A – współczynnik przedwykładniczy [min^{-1}],

R – uniwersalna stała gazowa [kJ/(mol·K)],

T – temperatura [K].



Rys. 6.5. Liniowa postać równania Arrheniusa na przykładzie próbki K2.

7. Wyniki badań i ich analiza

7.1. Charakterystyka badanych próbek odpadów

Szczegółową charakterystykę badanych próbek (według podrozdziału 6.1.1.) przedstawiono w załączniku nr 2. Właściwości analizowanych próbek odpadów różniły się znacząco, lecz można było określić wspólne cechy. Relatywnie niska zawartość wilgoci (0,3%-10,6%). Największa zawartość wilgoci spośród analizowanych rodzajów odpadów występuje w osadach ściekowych, a najmniejsza w próbce folii, gdyż tworzywa sztuczne nie chłoną wilgoci. Biorąc pod uwagę fakt, że paliwo z odpadów, które przeznaczone jest do cementowni powinno zawierać mniej niż 23% wilgoci, analizowane próbki spełniają to kryterium (Czop i in., 2018).

Szczególnie ważnym parametrem, który poddaje się kontroli jest zawartość siarki. Zawartość siarki w analizowanych próbkach, odniesiona do ich wartości opałowej, mieściła się w zakresie od 0,01 do 1,59 g/MJ ze średnią wartością 0,36 g/MJ). Są to wartości zbliżone do węgla kamiennego i niższe od węgla brunatnego (Dziok i in., 2021). Największą wartość tego wskaźnika zawierała próbka wełny T5 (1,59 g/MJ), co wynika z jej struktury chemicznej. Jest ona tworzona przez białka z grupy kreatyn, których strukturę chemiczną tworzy siarka. Zawartość siarki jest ważnym parametrem charakteryzującym paliwa alternatywne, ponieważ podczas spalania paliwa wytwarzany jest SO_2 , który niekorzystnie wpływa na środowisko oraz organizmy żywe, ale też na instalacje, w których spalane jest paliwo.

Zawartość popiołu zawiera się w przedziale od 0,3% dla próbek tekstyliów, do 42,7% dla próbek osadów ściekowych. Średnia zawartość popiołu w badanych próbkach wynosi 13,7% i mieści się w zakresie danych literaturowych zawartych w tabeli 2.2. Wysoka zawartość popiołu niekorzystnie wpływa na wartość opałową paliwa. Pod względem wartości opałowej, badane próbki odpadów można podzielić na trzy grupy: (I) wysoka wartość opałowa (powyżej 25 MJ/kg) – próbki tworzyw sztucznych, gumy a także niektóre paliwa RDF, które w swoim składzie morfologicznym odznaczały się przewagą frakcji tworzyw sztucznych i gumy; (II) umiarkowana wartość opałowa (powyżej 18 MJ/kg) – próbki tekstyliów, oprócz bawełny; (III) niska wartość opałowa (10 - 18 MJ/kg) – próbki odpadów z papieru, bawełna oraz osady ściekowe. Mimo, że odpady z trzeciej grupy posiadają niską wartość opałową, można ją podnieść współspalając je z innymi wysoko kalorycznymi paliwami, np. węglem lub paliwem wytworzonym z zastosowaniem tworzyw sztucznych.

Porównanie charakterystyki analizowanych rodzajów odpadów (wartości średnie) w zakresie głównych badanych parametrów przedstawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Wartości średnie głównych parametrów analizowanych rodzajów odpadów.

Rodzaj odpadów	W ^a [%]	A ^a [%]	Q _i ^a [kJ/kg]	S _t ^a [%]	Hg ^a [μg/kg]
Odpady papierowe	5,7	11,2	13495	0,06	40
Tekstylia	3,6	0,6	19269	0,81	9
Tworzywa sztuczne	1,1	6,3	36421	0,20	21
Guma i jej karbonizaty	1,1	16,1	29163	2,43	36
RDF	2,4	14,4	24783	0,23	364
Osady ściekowe	9,9	36,9	11693	1,29	634
Ogółem	4,1	13,7	21004	0,72	174

Zawartość rtęci w analizowanych próbkach mieściła się w szerokim zakresie od 3 do 1029 μg/kg. Najwyższą zawartością rtęci charakteryzowały się próbki osadów ściekowych oraz RDF. Inne rodzaje odpadów charakteryzowały się stosunkowo niską zawartością rtęci. Umiarkowanie niskie zawartości rtęci odnotowano w próbkach tworzyw sztucznych (5-53 μg/kg), w tekstyliach i odpadach papierniczych (3-78 μg/kg). Zużyte opony samochodowe i uzyskane z nich karbonizaty miały 23-63 μg/kg. Klasyfikację próbek odpadów analizowanych jako paliwo SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021 przedstawiono na rysunku 7.1. Wskaźnik zawartości rtęci, Hg_{cal} obliczono zgodnie ze wzorem (7.1).

Większość próbek zostało zaklasyfikowanych jako SRF klasy 1. Wyjątek stanowiły próbki RDF oraz osadów ściekowych, które klasyfikowały się jako SRF klas 2, 3 a nawet 4. W związku z tym istnieje potrzeba stosowania metod obniżenia zawartości rtęci przed spalaniem odpadów, co ma szczególne znaczenie w przypadku odpadów o wysokiej zawartości rtęci, takich jak RDF lub osady ściekowe. Może to być osiągnięte w procesie niskotemperaturowej pirolizy.

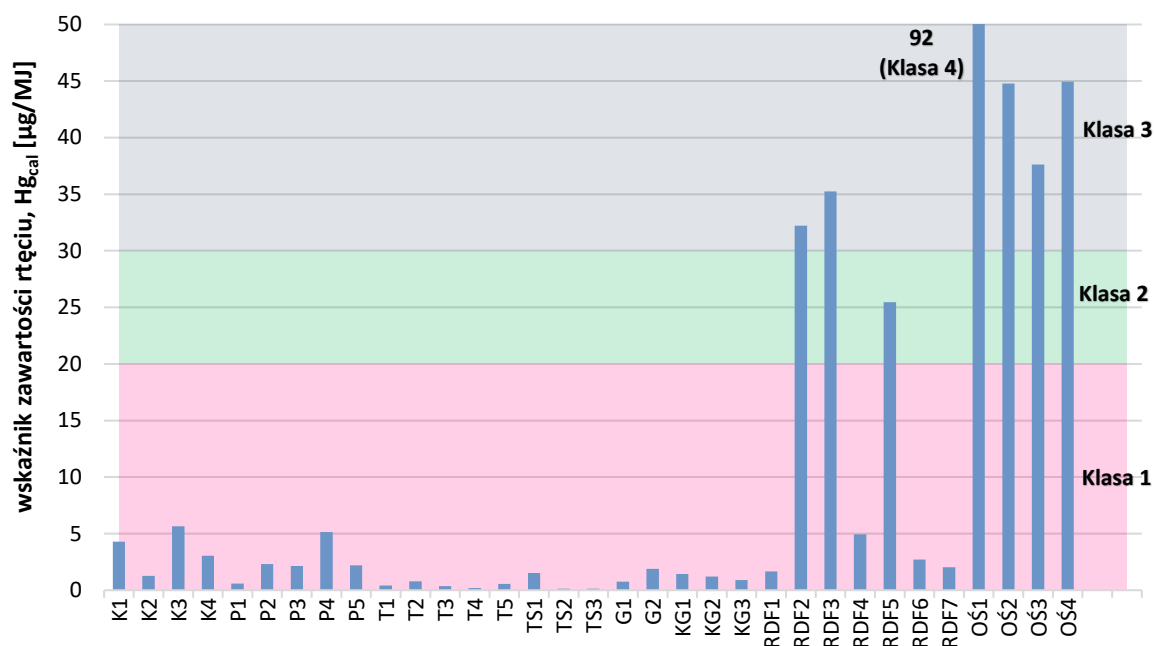
$$Hg_{cal} = \frac{Hg^a}{Q_i^a} \quad (7.1)$$

gdzie,

Hg_{cal} – wskaźnik zawartości rtęci [μg/MJ]

Hg^a – zawartość siarki w stanie analitycznym [μg/kg]

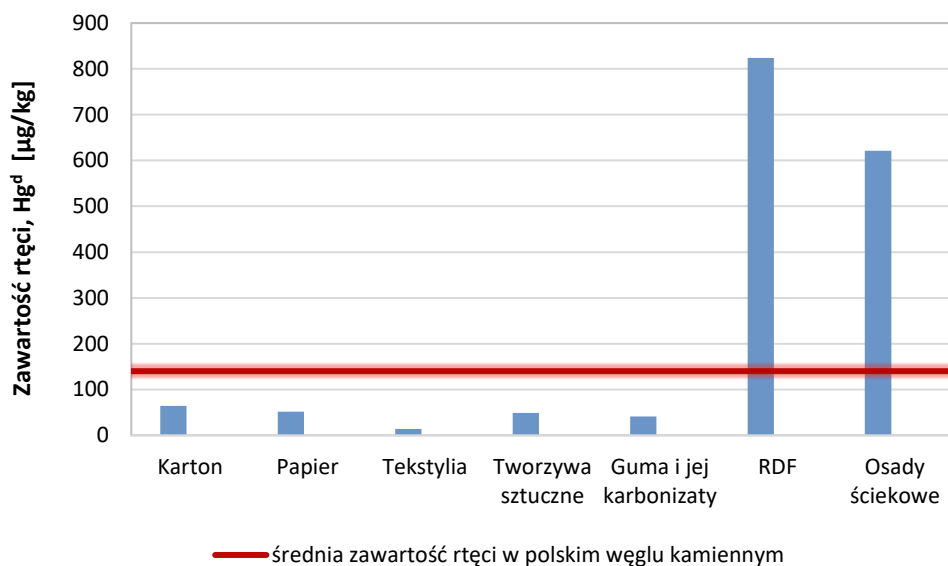
Q_i^a – wartość opałowa w stanie analitycznym [MJ/kg]



Rys. 7.1. Zawartość rtęci w analizowanych próbkach odpadów w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.

7.2. Ocena zawartości rtęci w badanych próbkach odpadów na tle paliw konwencjonalnych

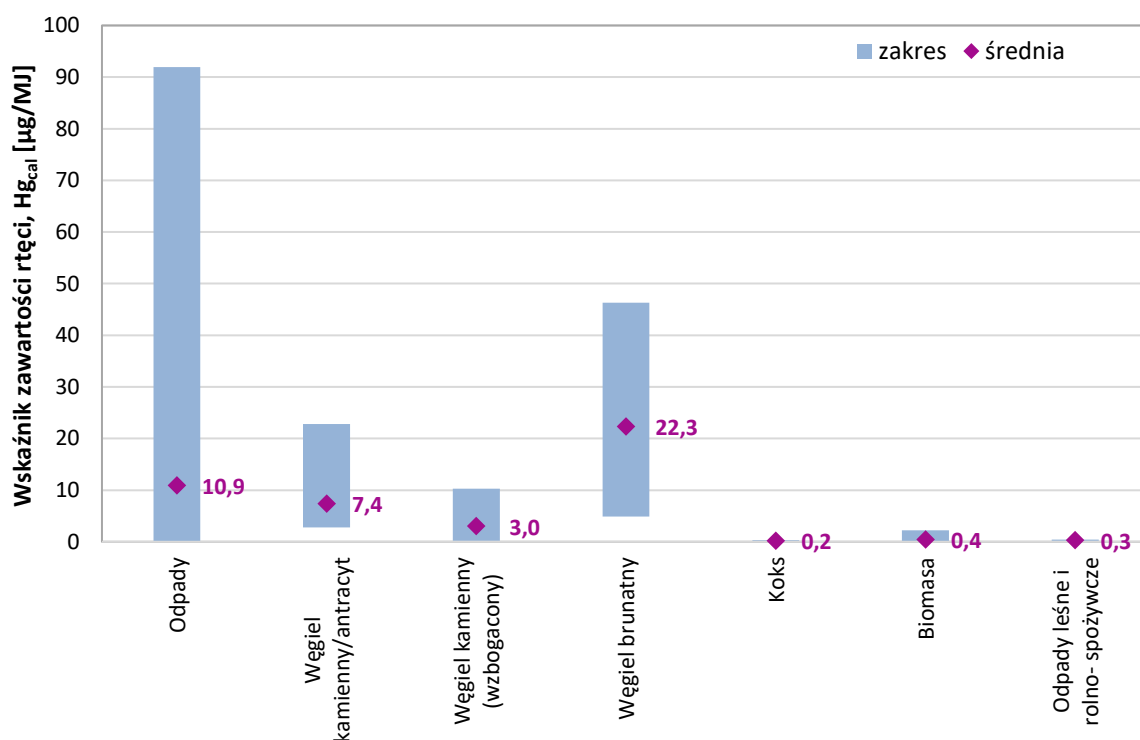
Wszystkie analizowane próbki zaklasyfikowano do 7 głównych rodzajów: karton, papier, tekstylia, tworzywa sztuczne, guma i jej karbonizaty, RDF oraz osady ściekowe a następnie przedstawiono porównanie zawartości w nich rtęci w stanie suchym (rys. 7.2.).



Rys. 7.2. Porównanie zawartości rtęci w stanie suchym w badanych próbkach.

Na podstawie zawartości rtęci w badanych próbkach odpadów, podzielono je na dwie grupy. W pierwszej grupie znajdują się odpady o mniejszej zawartości rtęci niż średnia zawartość w polskich węglach kamiennych wynosząca 140 $\mu\text{g/kg}$ (stan suchy) (Dziok i in., 2021) i kwalifikują się do niej odpady papierowe, karton, tekstylia, tworzywa sztuczne oraz guma wraz z jej karbonizatami. Drugą grupę stanowią odpady o zawartości rtęci powyżej 140 $\mu\text{g/kg}$. Zaliczono do niej RDF oraz osady ściekowe. Należy zwrócić uwagę na zmienność zawartości rtęci dla poszczególnych rodzajów odpadów. Najbardziej stabilne są odpady zaklasyfikowane do grupy pierwszej, zaś największą zmienność odnotowano dla RDF (Hg^d od 47 do 871 $\mu\text{g/kg}$) i osadów ściekowych (Hg^d od 517 do 1138 $\mu\text{g/kg}$), co wynika z ich niejednorodności będącej skutkiem różnych źródeł pochodzenia.

Odpady oprócz istotnie różnej zawartości rtęci w porównaniu z węglem, mogą się również znacznie różnić kalorycznością i dlatego w przypadku tych paliw istotne jest odniesienie zawartości rtęci do wartości opałowej wg wzoru (7.1). Na rysunku 7.3. przedstawiono porównanie zawartości rtęci w analizowanych odpadach na tle paliw konwencjonalnych.



Rys. 7.3. Porównanie wskaźnika zawartości rtęci w analizowanych odpadach na tle paliw konwencjonalnych

Badane odpady charakteryzowały się największym rozrzutem wartości wskaźnika zawartości rtęci Hg_{cal} spośród przedstawionych na wykresie paliw. Mieścił się w zakresie od 0,1 do 92,0 $\mu\text{g/MJ}$. Średnia zawartość rtęci w grupie odpadów była porównywalna z wartością tego wskaźnika dla węgla kamiennego niewzbogaconego (7,4 $\mu\text{g/MJ}$) i niższa niż dla węgla brunatnego (22,3 $\mu\text{g/MJ}$). W przypadku substytuowania węgla kamiennych i brunatnych paliwami z odpadów, może dochodzić do zwiększenia emisji rtęci i w konsekwencji przekroczenia norm emisyjnych (Dziok i in., 2021). Stwarza to konieczność stosowania dodatkowych technik do usuwania rtęci ze spalin (podrozdział 3.2) lub stosowania metod usuwania rtęci przed procesem spalania, np. proces niskotemperaturowej pirolizy. Należy zaznaczyć, że niektóre odpady mają bardzo niską zawartość rtęci zbliżoną do paliw

biomasowych i koksu. Stosowanie tego rodzaju paliw bez wstępnej obróbki może przyczynić się do obniżenia emisji rtęci. Przykładem takiego rodzaju paliw są tekstylia (rys. 7.2).

7.3. Analiza usuwania rtęci z wybranych rodzajów odpadów w procesie wstępnej preparacji termicznej

7.3.1. Ocena wpływu temperatury na uwalnianie rtęci z analizowanych próbek odpadów

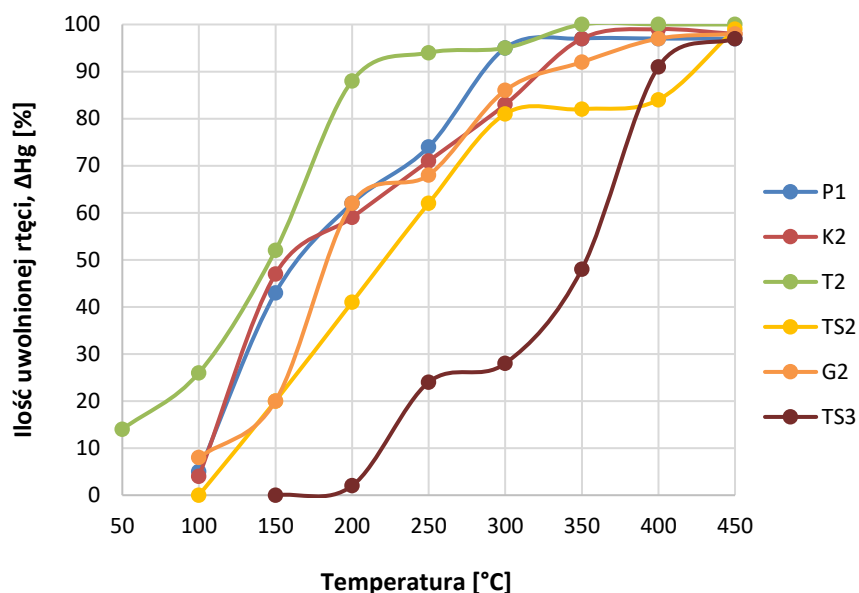
W celu przedstawienia wyników w sposób przejrzysty, przedstawiono je na oddzielnych wykresach:

- papier, karton, tekstylia, guma, folia, plastik - rys. 7.4
- RDF – rys. 7.5
- osady ściekowe – rys. 7.6
- podsumowanie dla wszystkich rodzajów odpadów – rys. 7.7

Na rysunku 7.4. przedstawiono wyniki uwalniania rtęci z próbek odpadów. Wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrastała ilość uwolnionej rtęci, choć dynamika jej uwalniania była różna dla poszczególnych rodzajów odpadów. Dla próbki tekstyliów T2 już temperatura 50 °C pozwoliła na usunięcie 14% rtęci. Całkowite usunięcie rtęci nastąpiło do temperatury 350 °C. Ponadto dla tej próbki 94% rtęci zostało usunięte jeszcze przed wystąpieniem rozkładu termicznego, który charakteryzował się ubytkiem masy (do 250 °C).

Dla próbki plastików TS3 znaczące uwolnienie rtęci następowało w temperaturze 250 °C (24%), a dopiero w temperaturze 400 °C uwolnienie rtęci wyniosło powyżej 90%. W przypadku plastików znaczący wzrost uwolnienia rtęci następował dopiero w momencie znaczącego rozkładu próbki. Poszczególne rodzaje tworzyw sztucznych odznaczają się różnym profilem usuwania rtęci. Dla próbki folii TS2, która również zaliczana jest do tworzyw sztucznych, profil usuwania rtęci był inny. Do temperatury 300 °C zostało uwolnione 81% rtęci przy ubytku masy na poziomie 4%. W przypadku próbek plastików zaobserwowano dodatkową determinantę uwalniania rtęci, tj. wielkość cząstek i proces topnienia. Próbka plastiku w porównaniu z próbką folii charakteryzowała się większym ziarnem. Ponadto podczas przeprowadzania badań obserwowano topnienie próbki plastiku, co hamowało uwalnianie rtęci przez powstałą gęstą masę. W przypadku tej próbki intensyfikacja uwalniania rtęci nastąpiła w momencie rozpoczęcia rozkładu termicznego, co skutkowało dużym ubytkiem masy. W przypadku próbki folii ziarno było mniejsze, a proces topnienia przebiegał z mniejszą intensywnością. Umożliwiło to znacznie łatwiejsze uwolnienie rtęci.

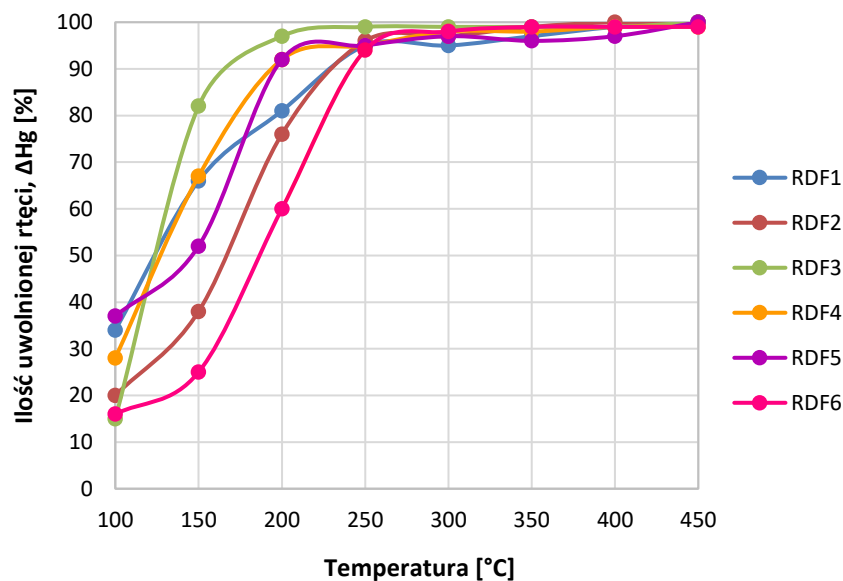
Dla gumy z opon samochodowych (próbka G2) usunięcie rtęci również rozpoczynało się w 150 °C i wzrastało do temperatury 400 °C (98%). Do 250 °C rtęć uwalniana była przy znikomym ubytku masy. Dla odpadów z papieru (próbki P1 i K2) usuwanie rtęci rozpoczynało się w temperaturze 150 °C, a praktycznie cała rtęć została uwolniona do 350°C. Stopniowo wzrastał również ubytek suchej masy, przy czym był on relatywnie większy dla odpadów z papieru i kartonu, w porównaniu z odpadami z gumy.



Rys. 7.4. Uwalnianie rtęci w procesie termicznej preparacji badanych próbek odpadów (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min, czas wytrzymywania 30 min).

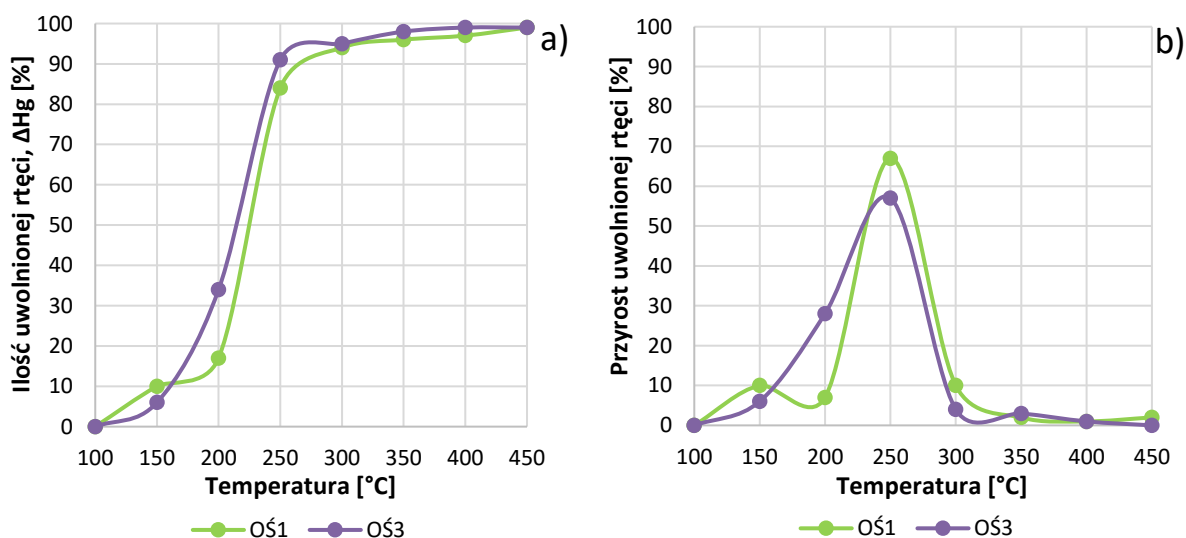
Uwalnianie rtęci z próbek paliw RDF przeprowadzono również w zakresie temperatur 100-450 °C. Pomimo różnic w charakterystyce badanych próbek (załącznik nr 2), odnotowano, że dla wszystkich przypadków rtęć uwalniała się już w temperaturze 100 °C, a do temperatury 250 °C następowało prawie całkowite jej uwolnienie (94-99%). Dalszy wzrost temperatury nie powodował znaczących zmian w ilości uwolnionej rtęci. Choć zauważono znaczące różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami RDF w szybkości uwalniania rtęci w zakresie temp 100-250 °C, to nie odnotowano jednoznacznego wpływu składu morfologicznego (tabela 6.2.) ani charakterystyki danej próbki (załącznik nr 2) na dynamikę uwalniania rtęci. Ponadto przedstawione krzywe mają bardziej zbliżony przebieg w porównaniu z badanymi próbkami odpadów (rys. 7.4.), które stanowią frakcje składające się na paliwo RDF.

Zauważono jednak różnicę pomiędzy próbkami RDF3 a RDF6. Dla pierwszej z próbek rtęć była najszybciej uwalniana, a dla drugiej najwolniej (rys. 7.5) i jednocześnie w próbce RDF3 odnotowano najwyższą zawartość rtęci (849 µg/kg) a w próbce RDF6 najniższą (45 µg/kg). Sugeruje to, że w paliwach RDF mogą występować duże ilości rtęci, która odznacza się niską temperaturą uwalniania (dla próbki RDF3 82% rtęci usunięto już w temperaturze 150 °C).



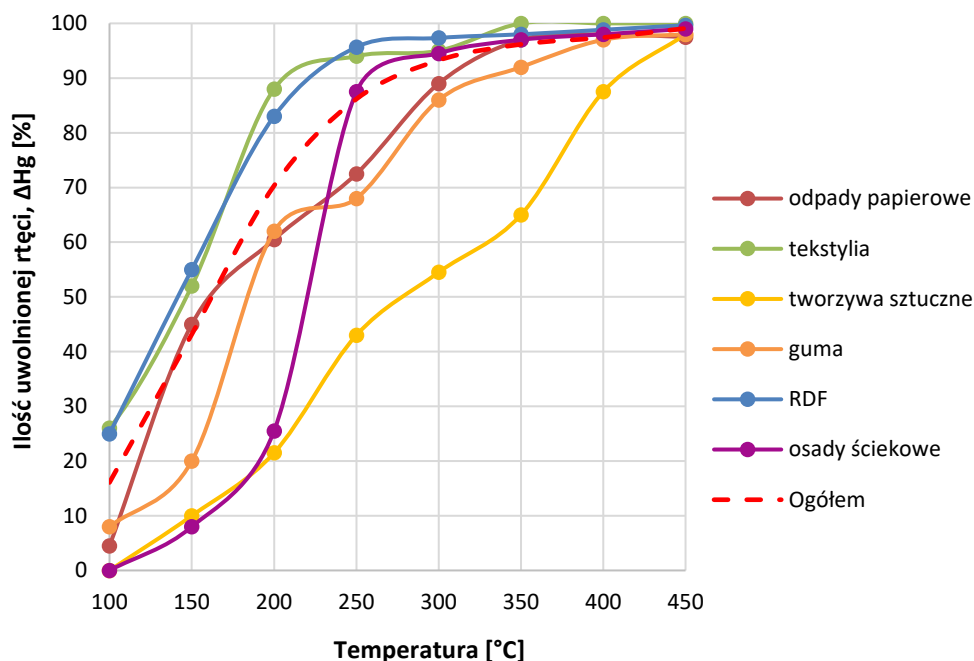
Rys. 7.5. Uwalnianie rtęci z badanych próbek RDF w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min, czas wytrzymywania 30 min).

Na rysunku 7.6. przedstawiono uwalnianie rtęci z badanych próbek osadów ściekowych. Zauważono, że pomimo znacznej różnicy w zawartości rtęci (blisko 2,5-krotna różnica, Hg^a 462 i 1029 µg/kg) w próbkach analizowanych osadów ściekowych, podobnie jak w przypadku paliw RDF, krzywe uwalniania z nich rtęci mają bardzo zbliżony przebieg. Dla obu przypadków osadów ściekowych proces uwalniania rtęci rozpoczął się w temperaturze 150 °C, a do temperatury 300 °C następowało uwolnienie ponad 90% rtęci. Do 450 °C następowało całkowite uwolnienie rtęci z obu próbek. Pik uwalniania rtęci widoczny był w temperaturze 250 °C, co oznacza, że w tej temperaturze rtęć uwalniała się najszybciej (rys. 7.6 b).



Rys. 7.6. Uwalnianie rtęci z badanych próbek osadów ściekowych w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min, czas wytrzymywania 30 min), a) wykres skumulowany, b) wykres przyrostowy

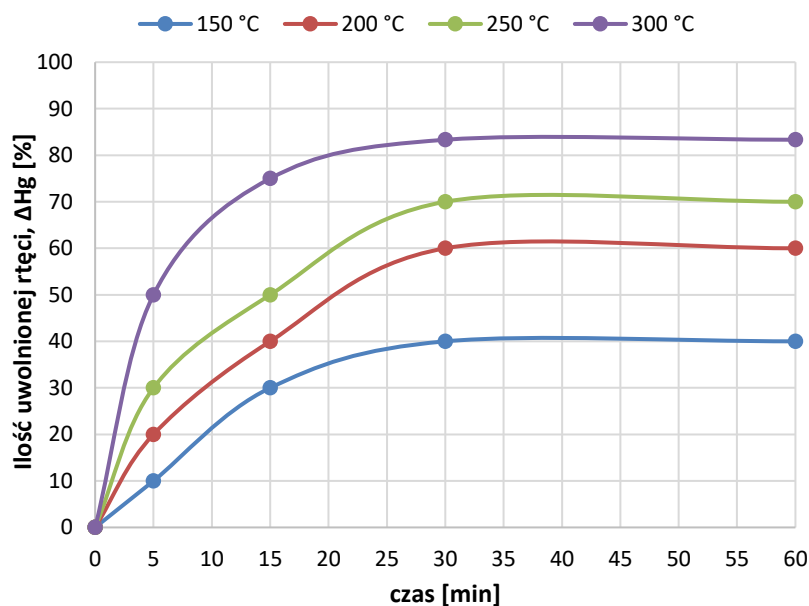
Na rys. 7.7. przedstawiono uwalnianie rtęci dla wszystkich rodzajów odpadów. Zauważono, że dla każdego rodzaju odpadów wzrost temperatury powoduje zwiększenie ilości uwolnionej rtęci, ale z różną intensywnością. Na wykresie wprowadzono krzywą średniej ilości uwolnienia rtęci, która podzieliła analizowane przypadki na dwie grupy. Tekstylna i RDF stanowią pierwszą grupę (łatwego uwalniania rtęci), która charakteryzuje się największą ilością uwolnionej rtęci, bez względu na temperaturę. Pozostałe rodzaje odpadów zostały zaszeregowane do grupy drugiej (umiarkowanie łatwego uwalniania rtęci), za wyjątkiem tworzyw sztucznych. Tworzywa sztuczne stanowią oddzielną grupę odpadów, z której rtęć uwalniała się najtrudniej.



Rys. 7.7. Uwalnianie rtęci z badanych próbek wszystkich rodzajów odpadów w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min, czas wytrzymywania 30 min).

7.3.2. Ocena wpływu czasu wytrzymywania próbki w końcowej temperaturze preparacji na skuteczność usuwania rtęci z analizowanych próbek odpadów

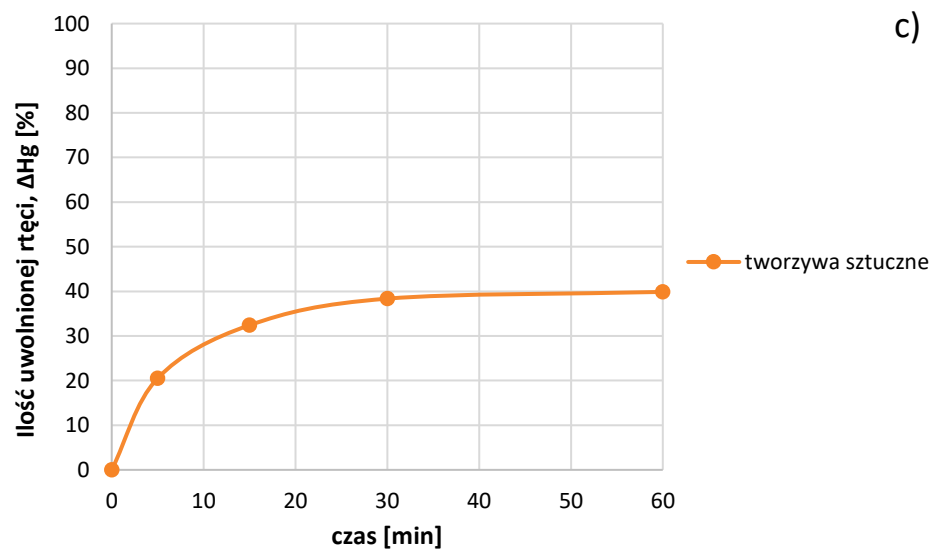
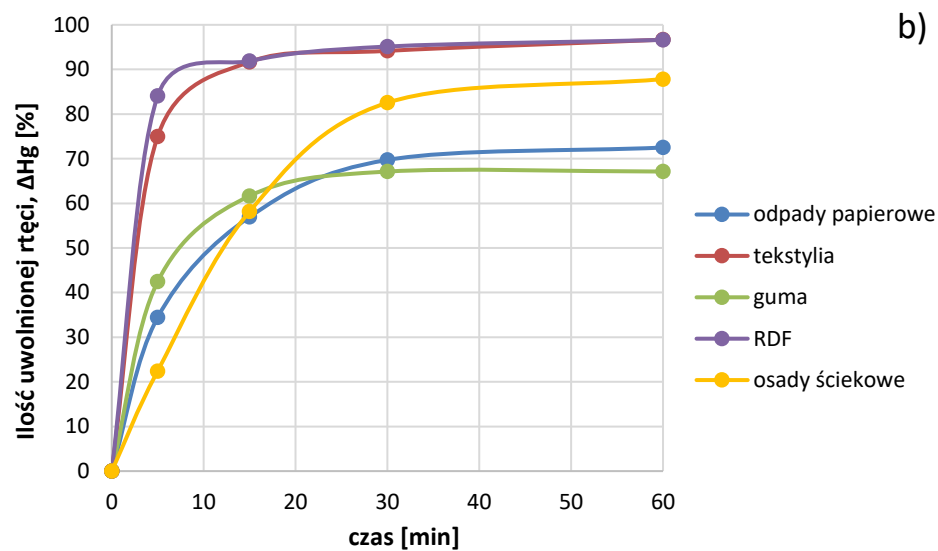
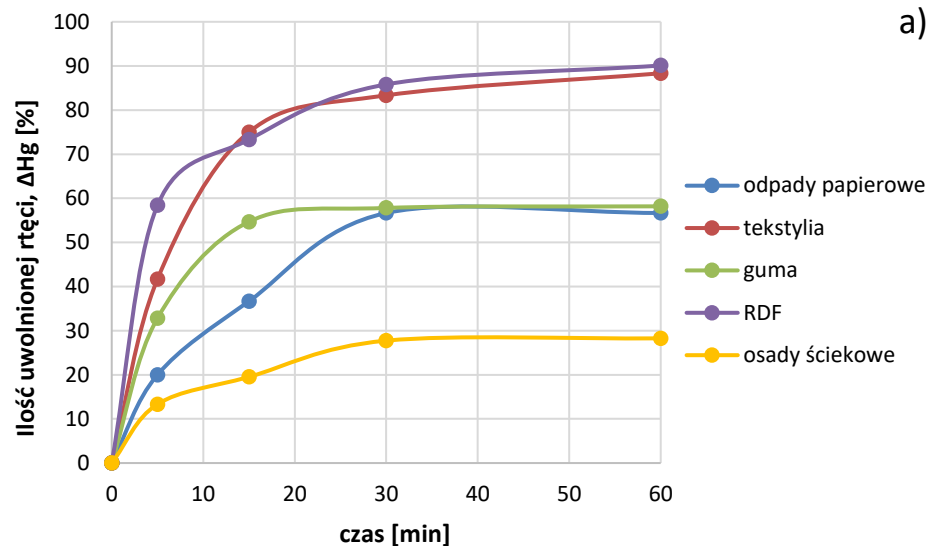
Ważnym parametrem wpływającym na ilość uwalnianej rtęci był czas przebywania próbki w temperaturze końcowej, co przedstawiono na przykładzie próbki papieru P1 – rys. 7.8. Wraz ze wzrostem czasu wytrzymywania wzrastała ilość usuniętej rtęci, która stabilizowała się po czasie 30 minut, co przedstawiono na przykładzie analizy próbki papieru. Dla pozostałych próbek przebieg krzywych był analogiczny.



Rys. 7.8. Wpływ czasu wytrzymywania w końcowej temperaturze na uwolnienie rtęci z próbki P1 (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min).

Przedstawiono porównanie wpływu czasu wytrzymywania w końcowej temperaturze na uwolnienie rtęci dla próbek różnych rodzajów odpadów, w temperaturze 200 i 250 °C (rys. 7.9 a, b). Tworzywa sztuczne przedstawiono w temperaturze 300 °C (rys. 7.9 c). Wybór różnych temperatur wynikał z różnego przebiegu procesu uwalniania rtęci dla różnych rodzajów odpadów. Jak już wspomniano wcześniej, rtęć z tworzyw sztucznych uwalniała się najtrudniej. Zastosowano najwyższą temperaturę spośród przedstawionych rodzajów odpadów, jednak uwolnione zostało tylko 40% rtęci po czasie 30 min i wydłużenie czasu nie miało wpływu na dalsze uwalnianie rtęci.

Zaobserwowano, że niezależnie od temperatury, rtęć jest uwalniana z największą intensywnością z tekstyliów oraz RDF. Ponadto dla tych rodzajów odpadów, wydłużenie czasu powyżej 30 min miało niewielki wpływ na uwalnianie rtęci. W przypadku odpadów papierowych i gumy, czas 30 min był również wystarczający dla ustabilizowania się ilości uwolnionej rtęci. Dodatkowo zauważono różnicę w intensywności uwalniania rtęci z osadów ściekowych. W temperaturze 250 °C rtęć uwalniała się szybciej niż w temperaturze 200 °C, co można tłumaczyć innymi formami rtęci występującymi w osadach ściekowych. Na przykładzie osadów ściekowych można zaobserwować, jak temperatura odgrywa istotne znaczenie dla procesu uwalniania rtęci, ponieważ w 250 °C i czasie wytrzymywania 15 min, uzyskano dwukrotnie większe uwolnienie rtęci (58%) w porównaniu z temperaturą 200 °C (20 %). Zatem można wnioskować, że temperatura to parametr, którego wpływ jest bardziej istotny niż czas wytrzymywania próbki.



Rys. 7.9. Wpływ czasu wytrzymywania w końcowej temperaturze na uwolnienie rtęci z próbek różnych rodzajów odpadów (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min): a) w temperaturze 200 °C, b) w temperaturze 250 °C, c) w temperaturze 300 °C.

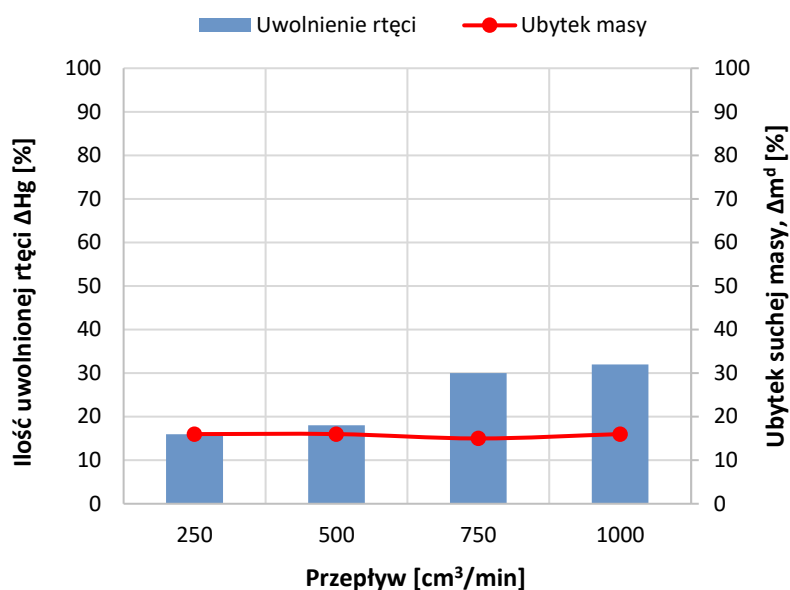
7.3.3. Ocena wpływu natężenia przepływu gazu płuczącego na skuteczność uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów

Na proces uwalniania rtęci z odpadów może mieć również wpływ natężenie przepływu gazu płuczącego. Badania dla poszczególnych odpadów przeprowadzono przy różnym natężeniu przepływu gazu płuczącego - argonu: 250, 500, 750 oraz 1000 cm³/min. W tabeli 7.2 określono wpływ natężenia gazu płuczącego na proces uwalniania rtęci. Badania przeprowadzono dla zakresu temperatur, w których nie następowało gwałtowne uwolnienie rtęci (nie większe niż 85%). Wynika to ze wspomnianego już wpływu temperatury na proces uwalniania rtęci, który to jest najistotniejszym parametrem. Niezależnie od natężenia przepływu gazu płuczącego, w wyższych temperaturach efekt ten nie był obserwowany. W temperaturze zbyt niskiej, ilość uwolnionej rtęci była na bardzo niskim poziomie. Stąd w badaniach uwzględniono temperaturę relatywnie wysoką. Stwierdzenie o obecności wpływu lub jej braku wynikało z porównania wyników do współczynnika zmienności zawartego w tabeli 6.5. Dla różnicy wyższej niż współczynnik zmienności przyjęto wpływ natężenia przepływu gazu płuczącego jako istotny.

Tabela 7.2. Określenie wpływu natężenia gazu płuczącego na proces uwalniania rtęci z analizowanych odpadów (czas przebywania próbki 30 min).

Nazwa próbki odpadu	Zakres temperatur [°C]	Odnutowana zależność
P1	200-250	Brak wpływu
K2	200-300	Brak wpływu
T2	50-150	Brak wpływu
TS2	200	Brak wpływu
TS3	300	Brak wpływu
G2	150-300	Brak wpływu
RDF2	100-200	Brak wpływu
OŚ1	250	Brak wpływu
OŚ3	200-250	Istnienie wpływu

Na podstawie tabeli 7.2. można zauważyć, że korzystny efekt zmiany natężenia przepływu gazu płuczącego na uwolnienie rtęci odnotowano jedynie dla próbki OŚ3. Dla tej próbki wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu płuczącego, wzrastała ilość uwolnionej rtęci od 16 do 32% w temperaturze 200 °C (rys. 7.10). W przypadku pozostałych próbek analizowanych odpadów, w badanym zakresie temperatur nie odnotowano istotnego wpływu natężenia przepływu gazu płuczącego na proces uwalniania rtęci.



Rys. 7.10. Wpływ natężenia przepływu gazu płuczącego na uwolnienie rtęci z badanej próbki OŚ3 (czas wytrzymywania 30 min, temperatura 200 °C).

7.3.4. Dobór optymalnych parametrów dla procesu wstępnej preparacji termicznej dla poszczególnych rodzajów odpadów

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces niskotemperaturowej pirolizy może być z powodzeniem wykorzystany do usunięcia rtęci z odpadów przed poddaniem ich procesom spalania lub zgazowania. Skuteczność uwolnienia rtęci była bardzo wysoka i osiągała blisko 100%. Istotny jest jednak indywidualny dobór optymalnych parametrów, takich jak temperatura, natężenie przepływu gazu płuczącego oraz czas wytrzymywania próbki w temperaturze końcowej, dla procesu niskotemperaturowej pirolizy. Optymalne, czyli najlepsze możliwe, w których ilość uwolnionej rtęci jest największa, a ubytek masy relatywnie niski.

Zbyt wysoka temperatura może powodować znaczny rozkład termiczny materii organicznej odpadów. Rozkład termiczny powoduje utratę entalpii chemicznej (Sotiropoulou i in., 2019). Stwarza to konieczność zagospodarowania produktów ubocznych rozkładu, tj. frakcji ciekłej i gazowej. Zaprezentowane wyniki wskazują na różnice w szybkości uwalniania rtęci a także utraty suchej masy podczas procesu niskotemperaturowej pirolizy różnych rodzajów odpadów, dlatego w celu doboru optymalnych parametrów, proces ten mógłby być przeprowadzony oddzielnie dla różnych rodzajów odpadów. W tabeli 7.3. przedstawiono efekt indywidualnego doboru temperatury dla poszczególnych odpadów. Wyodrębniono trzy przypadki doboru temperatury:

- Przypadek 1 – temperatura, w której ilość uwolnionej rtęci ≥ 90 %
- Przypadek 2 – temperatura, w której ubytek masy ≤ 10 %
- Przypadek 3 – warunki optymalne, czyli temperatura, w której następuje wysoka ilość uwolnionej rtęci przy relatywnie niskim ubytku masy

Tabela 7.3. Efekt indywidualnego doboru temperatury dla poszczególnych rodzajów odpadów.

Kod próbki odpadu	Przypadek 1			Przypadek 2			Przypadek 3		
	Temp. [°C]	ΔHg [%]	Δm^d [%]	Temp. [°C]	ΔHg [%]	Δm^d [%]	Temp. [°C]	ΔHg [%]	Δm^d [%]
P1	300	95	46	250	74	8	250	95	46
K2	350	97	63	200	59	1	300	83	32
T2	250	94	0	250	94	0	250	94	0
TS2	450	99	96	350	82	9	300	81	4
TS3	400	91	52	300	28	9	350	48	12
G2	350	92	34	250	68	4	300	86	12
RDF1	250	95	3	300	95	6	250	95	1
RDF2	250	96	7	250	96	7	250	96	7
RDF3	200	97	8	200	97	8	200	97	8
RDF4	200	92	2	250	95	9	200	92	2
RDF5	200	92	3	250	95	9	200	92	3
RDF6	250	94	13	200	60	7	250	94	13
OŚ1	300	94	23	200	17	7	250	84	15
OŚ3	250	91	14	200	34	5	250	91	14
<i>Średnia</i>		94	26		71	6		88	12

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 7.3 zaobserwowano, że w temperaturze, w której następowało uwolnienie rtęci powyżej 90% (przypadek 1), średnia ilość uwolnionej rtęci wynosi 94%, lecz średni ubytek suchej masy jest stosunkowo wysoki i wynosi 26%. Dla próbki TS2 ubytek suchej masy wyniósł aż 96%. Stąd też w celu zmniejszenia ubytku suchej masy, dokonano indywidualnego doboru temperatury, przy której ubytek suchej masy był mniejszy niż 10% (przypadek 2). Średni ubytek suchej masy w tym przypadku jest znacznie niższy i wynosi 6%, jednak średnia ilość uwolnionej rtęci również jest mniejsza i wynosi 71%. W przypadku próbek TS3 oraz OŚ1, ilość uwolnionej rtęci wynosi zaledwie 28 i 17%. W przypadku 3, dokonano doboru temperatury optymalnej dla każdego rodzaju odpadu. W tym wariantcie średnia ilość uwolnionej rtęci jest wysoka i wynosi prawie 90% a ubytek masy relatywnie niski i wynosi 12%. We wszystkich analizowanych próbkach ilość uwolnionej rtęci wynosi powyżej 80%, a w większości próbek nawet powyżej 90%. Jedynie w przypadku próbki TS3 ilość uwolnionej rtęci wynosi 48% w temperaturze 350 °C, ale tak jak już wspomniano wcześniej, rtęć z tworzyw sztucznych uwalnia się najtrudniej i potrzebna jest temperatura około 400 °C, do uwolnienia powyżej 90% rtęci. Można zatem wnioskować, że optymalna temperatura dla odpadów papierowych to 250-300 °C, dla tekstyliów 250 °C, dla tworzyw sztucznych 400-450 °C, dla RDF 200-250 °C, a dla osadów ściekowych 250 °C.

Natężenie przepływu gazu płuczącego argonu nie miało wpływu na ilość uwolnionej rtęci (tab. 7.2), z wyjątkiem próbki OŚ3. Stąd optymalne natężenie przepływu gazu płuczącego przyjęto na średnim poziomie w analizowanym zakresie, czyli 500 cm³/min. W przypadku próbki OŚ3 optymalne natężenie przepływu gazu płuczącego wynosi 1000 cm³/min, ponieważ ilość uwolnionej rtęci w tym przepływie wynosi najwięcej – 32% (rys. 7.10).

Optimalny czas wytrzymywania próbki w temperaturze końcowej dla wszystkich analizowanych próbek odpadów wynosi 30 min, ponieważ ilość uwolnionej rtęci stabilizowała się po czasie 30 min (rys. 7.9 a,b,c).

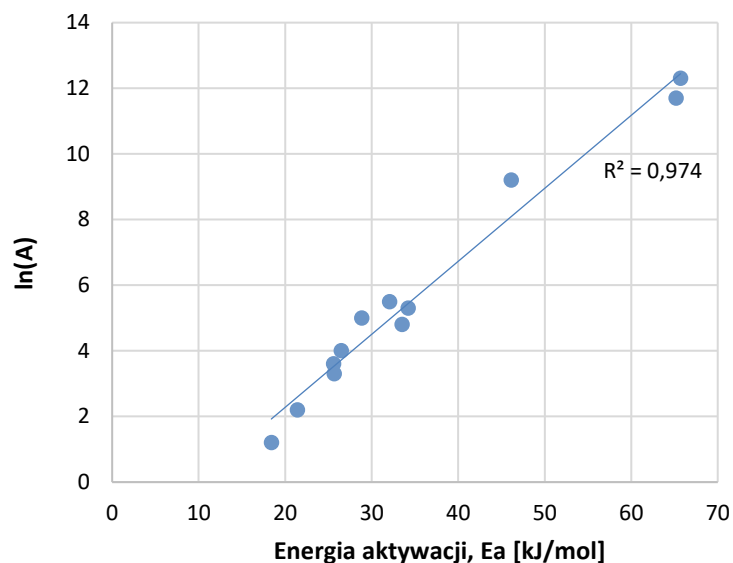
7.4. Kinetyka usuwania rtęci

W celu wyznaczenia energii aktywacji procesu uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów, wykorzystano wzory opisane w podrozdziale 6.9. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 7.4. W zależności od rodzaju odpadów energia aktywacji wynosiła od 18,4 (próbka K2) do 65,7 kJ/mol (próbka OŚ3). Wartości te były znacznie niższe niż dla węgla kamiennego (90,7–107,0 kJ/mol) (Merdes i in., 1998). W porównaniu z węglem kamiennym rtęć z odpadów była znacznie łatwiejsza do uwolnienia i możliwe było prawie całkowite uwolnienie rtęci w stosunkowo niskiej temperaturze. Niestety, ze względu na zbyt niską zawartość rtęci w próbkach tworzyw sztucznych TS2 oraz TS3 (5 µg/kg), nie można było określić energii aktywacji dla tego rodzaju odpadów.

Tabela 7.4. Energia aktywacji procesu uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów.

Nazwa próbki odpadu	Ea [kJ/mol]	ln(A)	R ²
P1	21,4	2,2	0,965
K2	18,4	1,2	0,980
T2	34,2	5,3	0,978
G2	33,5	4,8	0,923
RDF1	25,6	3,6	0,985
RDF2	46,2	9,2	0,939
RDF3	28,9	5,0	0,930
RDF4	32,1	5,5	0,929
RDF5	26,5	4,0	0,923
RDF6	25,7	3,3	0,982
OŚ1	65,2	11,7	0,986
OŚ3	65,7	12,3	0,979

Dla uzyskanych wyników zaobserwowano efekt kompensacji (rys. 7.11). Wzrost energii aktywacji (Ea) został skompensowany jednoczesnym wzrostem czynnika przedwykładniczego (A). Dla tej zależności zaobserwowano statystycznie istotną zależność liniową ($R^2 = 0,974$). Efekt kompensacji nie został jeszcze w pełni wyjaśniony. Może on wynikać zarówno z błędów oszacowań (błędów matematycznych) (Barrie, 2011), jak i błędów eksperymentalnych obejmujących różnice w szybkości nagrzewania badanych próbek (Mianowski, 2015), które mogą być spowodowane różnymi przewodnościami cieplnymi (Adesina, 2021). Jednak niezależnie od przyczyny efektu kompensacji, jeśli wartości Ea i A zmieniają się w ten sam sposób (wzrost lub spadek), zachodzi jedna reakcja/proces. Jeśli wystąpi inny trend, zachodzą dwie reakcje/procesy, które być może zachodzą jednocześnie (Mianowski, 2015). Uzyskany efekt kompensacji może sugerować podobny przebieg procesu uwalniania rtęci dla wszystkich badanych próbek odpadów.



Rys. 7.11. Zależność pomiędzy czynnikiem przedwykładniczym a energią aktywacji dla analizowanych próbek odpadów.

7.5. Analiza statystyczna pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu w odpadach

W tabeli 7.5 przedstawiono wyznaczone współczynniki korelacji porządku rang Spearmana. W przypadku tworzyw sztucznych oraz osadów ściekowych ilość badanych próbek w każdym z rodzaju odpadu była za mała ($n \leq 4$), by przeprowadzić test. Istotny współczynnik korelacji uzyskano jedynie dla całej populacji badanych odpadów, pomiędzy zawartością rtęci i popiołu. Niskie współczynniki korelacji należy tłumaczyć znaczącymi różnicami w pochodzeniu poszczególnych rodzajów odpadów a także znaczną zmiennością parametrów w obrębie danego rodzaju.

Tabela 7.5. Współczynniki korelacji porządku rang Spearmana dla zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu uzyskane dla badanych próbek odpadów. Przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności $\alpha=0,05$ zaznaczono pogrubioną czcionką na niebieskim tle.

Rodzaj odpadu	Ilość próbek	Wartość krytyczna ($\alpha=0,05$)	A ^d	S _t ^d
Cała populacja	33	$\pm 0,345$	0,595	0,070
Odpady papierowe	9	$\pm 0,700$	- 0,217	- 0,117
Tekstylia	5	$\pm 1,000$	0,079	- 0,600
Guma i karbonizaty	5	$\pm 1,000$	- 0,300	0,718
RDF	7	$\pm 0,786$	- 0,036	0,321

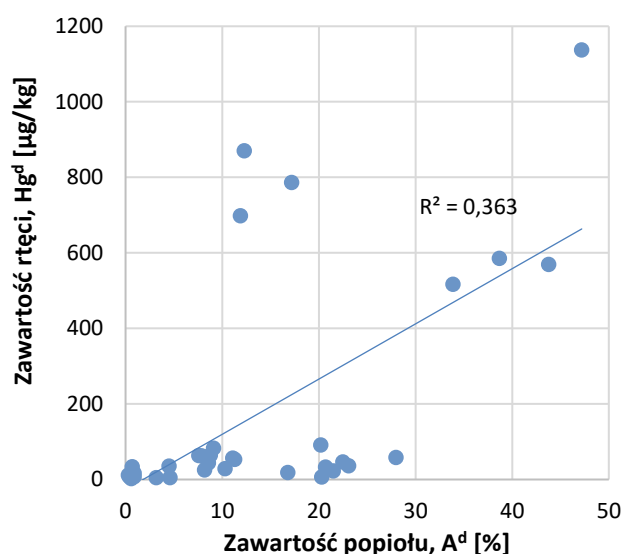
W tabeli 7.6 przedstawiono jedynie istotny współczynnik korelacji liniowej. Istotny współczynnik uzyskano dla zależności między zawartością rtęci i popiołu dla całej populacji badanych odpadów a także dla tworzyw sztucznych dla zależności między zawartością rtęci i siarki. Dla całej populacji badanych próbek uzyskany współczynnik determinacji był relatywnie niski (rys. 7.12). Ze względu na małą ilość próbek, w przypadku tworzyw sztucznych nie należy generalizować wniosków. Nie zauważono różnic pomiędzy plastikiem a foliami. Próbką folii TS1 odznaczała się wysoką zawartością

rtęci a niską zawartością siarki, natomiast próbka TS2 charakteryzowała się niską zawartością rtęci a wysoką zawartością siarki, podobnie jak próbka plastiku TS3 (rys. 7.13).

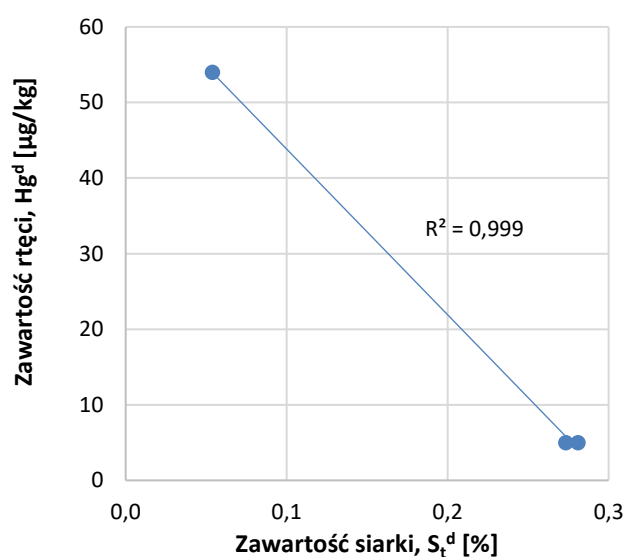
Dla próbek, dla których przeprowadzono badania korelacji pomiędzy zawartością rtęci a zawartością chloru, nie odnotowano istotnego współczynnika korelacji.

Tabela 7.6. Współczynniki korelacji funkcji liniowej R dla zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu uzyskane dla badanych próbek odpadów. Przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności $\alpha=0,05$ zaznaczono pogrubioną czcionką na niebieskim tle.

Rodzaj odpadu	Zmienna	Liczba próbek	Wartość krytyczna $F_{kr}(\alpha=0,05)$	Wartość testu F	R
Cała populacja	A^d	33	4,16	17,67	0,602
Tworzywa sztuczne	S_t^d	3	161,45	999,00	0,999



Rys. 7.12. Zależność między zawartością rtęci a zawartością popiołu dla całej populacji analizowanych odpadów.



Rys. 7.13. Zależność między zawartością rtęci a zawartością siarki dla tworzyw sztucznych.

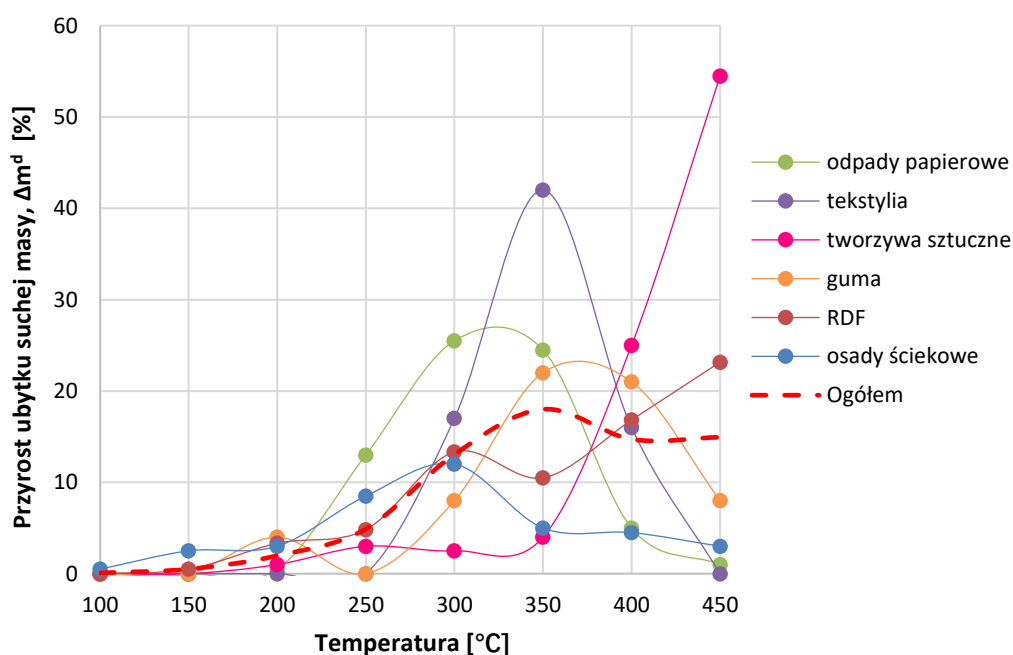
7.6. Charakterystyka karbonizatów wytworzonych z wybranych próbek odpadów

7.6.1. Określenie temperatury dla wytworzenia karbonizatów z badanych odpadów w procesie niskotemperaturowej pirolizy

W tej części badań eksperymentalnych wytypowano jedną temperaturę dla wszystkich analizowanych próbek odpadów po to, by wytworzyć w niej karbonizaty a następnie określić ich właściwości. Zwrócono uwagę, by w wybranej temperaturze ilość uwolnionej rtęci była stosunkowo wysoka dla wszystkich rodzajów odpadów a ubytek masy relatywnie niski.

Analizując rysunek 7.7 (podrozdział 7.3.1.) zauważono, że temperatura 250 °C mogłaby być uznana za odpowiednią dla próbek osadów ściekowych, RDF czy tekstyliów, gdyż ilość uwolnionej rtęci w przypadku tych rodzajów odpadów można uznać za bardzo wysoki, na poziomie powyżej 85%. Jednak odpady papierowe lub guma charakteryzują się niższą ilością uwolnienia rtęci w tej temperaturze, bo około 70%, a tworzywa sztuczne 43%. Ogółem średnia ilość uwolnionej rtęci wynosiła 86%. Wyższa temperatura, tj. 300 °C pozwoliła na zwiększenie uwolnienia rtęci od 86 do 97% we wszystkich analizowanych rodzajach odpadów, za wyjątkiem tworzyw sztucznych, choć zauważono dla nich wzrost uwolnienia rtęci (54%). W temperaturze 300 °C ilość uwolnionej rtęci z wszystkich próbek ogółem była wysoka i wynosiła 93%.

Drugim ważnym aspektem, na który należy zwrócić uwagę jest ubytek masy, czyli rozkład substancji organicznej podczas procesu niskotemperaturowej pirolizy, który determinuje stratę entalpii chemicznej. Na rysunku 7.14 przedstawiono wykres przyrostowy ubytku masy w zależności od temperatury dla poszczególnych rodzajów odpadów. Największy przyrost ubytku masy (największy pik) dla średniej z wszystkich próbek ogółem widoczny jest w temperaturze 350 °C, co świadczy o gwałtownym ubytku masy w tej temperaturze, co również wskazywało na wybór temperatury optymalnej na poziomie 300 °C.

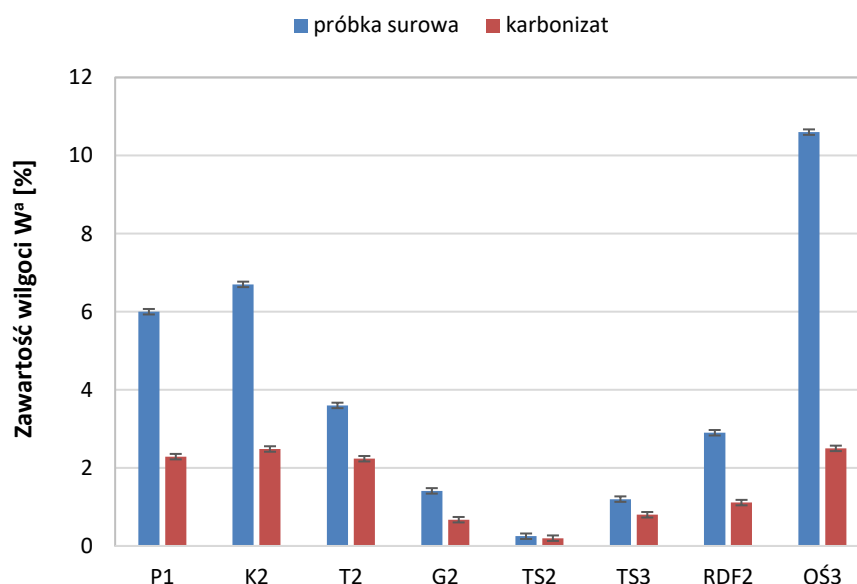


Rys. 7.14. Przyrost ubytku masy z badanych próbek wszystkich rodzajów odpadów w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm³/min, czas wytrzymywania 30 min).

7.6.2. Charakterystyka karbonizatów

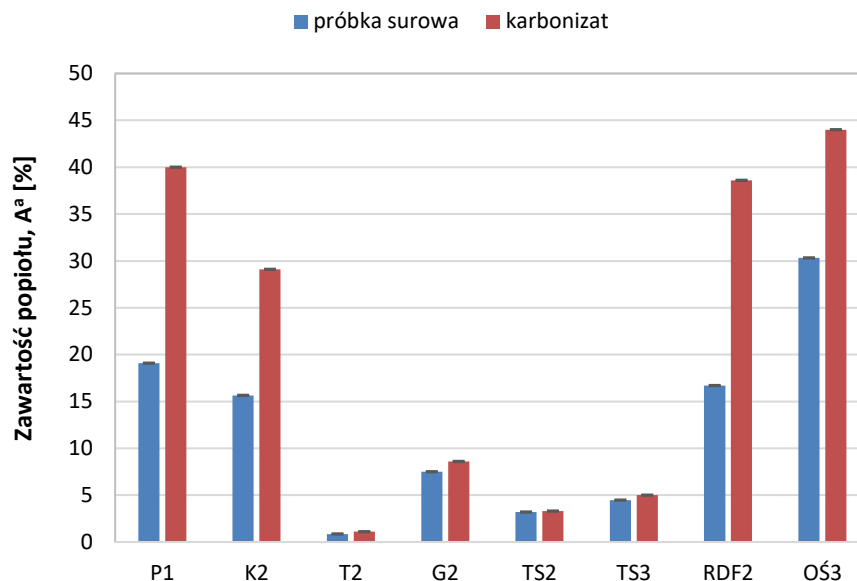
Dla wytworzonych karbonizatów przeprowadzono analizę techniczną i elementarną. Wyniki przedstawiono w załączniku nr 3 (tabela Z3). Większość analizowanych parametrów, w odniesieniu do materiału pierwotnego, uległo mniej lub bardziej widocznym zmianom. W celu dokładniejszego porównania oraz określenia wpływu procesu niskotemperaturowej pirolizy na zmianę właściwości badanych odpadów, każdy parametr porównano z wartością parametru dla próbki pierwotnej.

Zmiany zawartości wilgoci przedstawiono na rysunku 7.15. W analizowanych próbkach karbonizatów zawartość wilgoci zmniejszyła się w porównaniu do próbki surowej, za wyjątkiem próbki folii TS2. W tym przypadku zmiana zawartości wilgoci mieściła się w wyznaczonej wartości niepewności rozszerzonej wynikającej z powtarzalności metody (tabela 6.3). Zawartość wilgoci w pozostałych analizowanych próbkach zmniejszyła się średnio o 51% (w zakresie od 33% dla próbki TS3, do 76% dla próbki OŚ3). Jest to korzystne zjawisko, gdyż zmniejszenie zawartości wilgoci w próbce powoduje zwiększenie kaloryczności paliwa. Ilość wilgoci, która pozostała w próbkach po poddaniu ich procesowi niskotemperaturowej pirolizy należy utożsamiać z wilgocią zaabsorbowaną na powierzchni materiału. Była to wilgoć analityczna, higroskopijna.



Rys. 7.15. Porównanie zawartości wilgoci w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

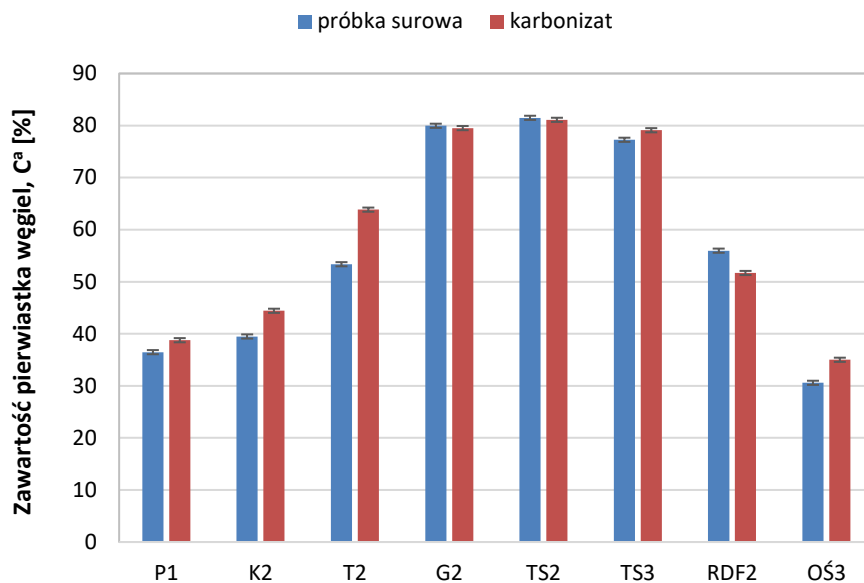
Kolejnej analizie poddano zmianę zawartości popiołu w badanych próbkach odpadów oraz w otrzymanych karbonizatach, którą przedstawiono na rysunku 7.16. We wszystkich rodzajach odpadów następował wzrost zawartości popiołu w karbonizatach w porównaniu z próbkami surowymi, za wyjątkiem próbki folii TS2, dla której zmiana zawartości popiołu mieściła się w wyznaczonej wartości niepewności rozszerzonej wynikającej z powtarzalności metody (tabela 6.3). Dzieje się tak dlatego, że w wyniku częściowego rozkładu materii organicznej następuje koncentracja materii mineralnej, co w konsekwencji powoduje wzrost zawartości popiołu. Należy zaznaczyć, że popiół jest balastem i jego obecność w paliwie zawsze obniża ciepło spalania.



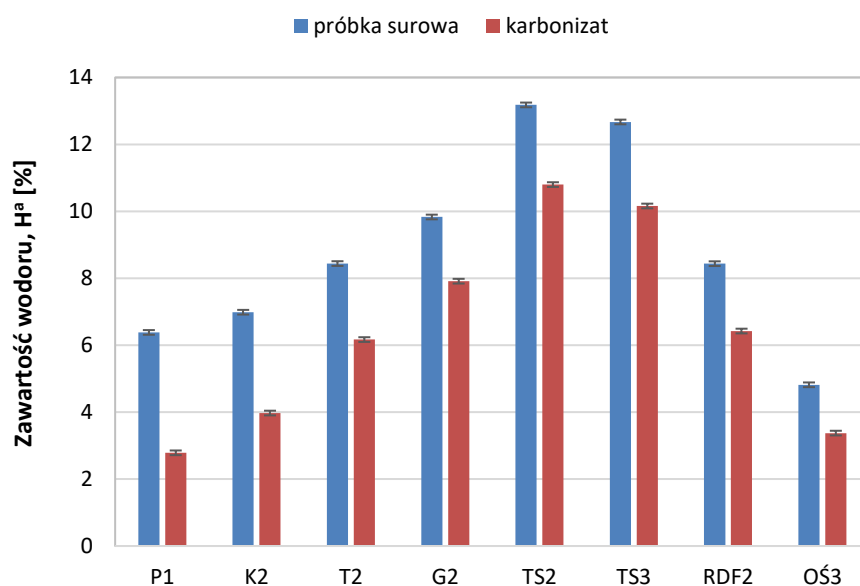
Rys. 7.16. Porównanie zawartości popiołu w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Na rysunku 7.17 przedstawiono porównanie zawartości pierwiastka węgla w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Zauważono, że w analizowanych rodzajach odpadów, za wyjątkiem próbki RDF2 nastąpił wzrost zawartości pierwiastka węgla w otrzymanych karbonizatach w porównaniu z próbką surową. Oznacza to, że jeśli zawartość pierwiastka węgla rośnie, to ciepło spalania również. W przypadku próbki RDF2 zawartość pierwiastka węgla malała, co należy tłumaczyć niejednorodnością tego rodzaju odpadów. Dla próbek gumy G2 oraz folii TS2 odnotowana zmiana mieściła się w wyznaczonej wartości niepewności rozszerzonej wynikającej z powtarzalności metody (tabela 6.3).

Na rysunku 7.18 przedstawiono porównanie zawartości wodoru w próbkach surowych i karbonizatach. W tym przypadku, we wszystkich analizowanych próbkach odpadów zawartość wodoru maleje w karbonizatach, w porównaniu z próbkami surowymi. Otrzymane zależności są zgodne z literaturą, w której dla procesu termicznej preparacji biomasy, węgla i odpadów zauważa się, że otrzymywane karbonizaty zawierają większe ilości pierwiastka węgla, a jednocześnie mniejsze zawartości wodoru (Edo i in., 2017; Kufka & Pleśniak, 2017; Tumuluru i in., 2011).



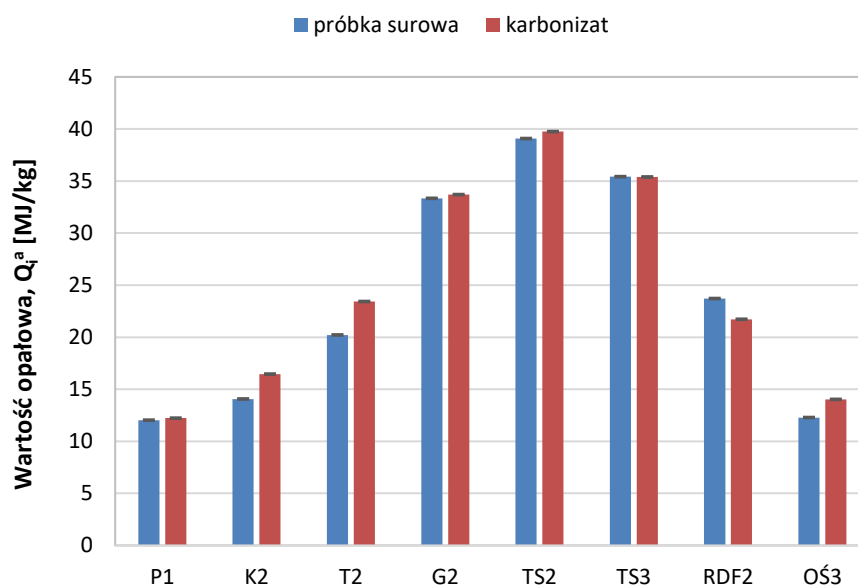
Rys. 7.17. Porównanie zawartości pierwiastka węgiel w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.



Rys. 7.18. Porównanie zawartości wodoru w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

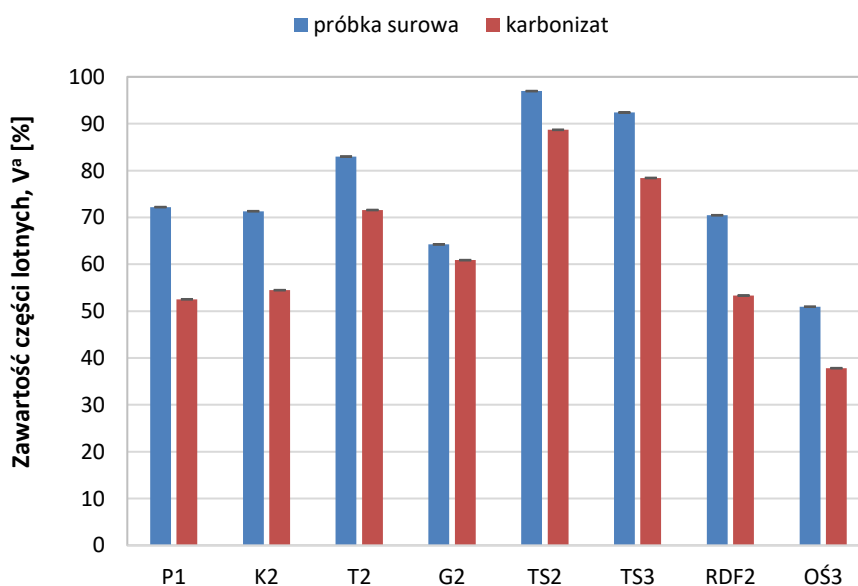
Wartość opałowa jest podstawowym parametrem określającym paliwo i jego przydatność do wytwarzania energii. Na rysunku 7.19 przedstawiono zmianę wartości opałowej w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Proces ten pozwolił na podwyższenie kaloryczności analizowanych odpadów, za wyjątkiem paliwa RDF (próbka RDF2). W przypadku tej próbki spadek kaloryczności może wiązać się ze spadkiem zawartości pierwiastków C, H, S, a także zwiększeniem ilości balastu (zawartością popiołu). Dla próbki plastiku TS3 nie

odnotowano zmiany, gdyż odnotowana zmiana mieściła się w wyznaczonej wartości niepewności rozszerzonej wynikającej z powtarzalności metody (tabela 6.3).



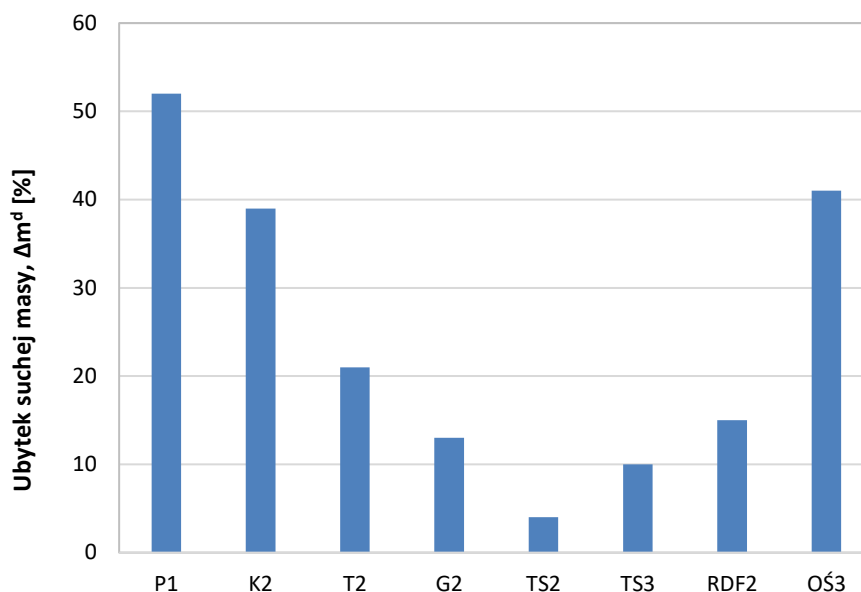
Rys. 7.19. Porównanie kaloryczności w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Rysunek 7.20 prezentuje porównanie zawartości części lotnych w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Analizując otrzymane wyniki można zauważyć tendencję spadku zawartości części lotnych w karbonizatach, w stosunku do próbki surowej.



Rys. 7.20. Porównanie zawartości części lotnych w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Niekorzystnym efektem związanym z procesem niskotemperaturowej pirolizy był rozkład termiczny powodujący ubytek suchej masy obliczony zgodnie ze wzorem (6.8). W temperaturze 300 °C wahał się od 4% dla próbki folii TS2 do 52% dla próbki papieru P1.



Rys. 7.21. Ubytek masy w próbkach odpadów po procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

W procesie niskotemperaturowej pirolizy może dojść do rozkładu materii organicznej, co skutkuje spadkiem entalpii chemicznej paliwa. Z tego powodu temperatura procesu musi być ograniczona. Na rysunku 7.22 przedstawiono spadek entalpii chemicznej w analizowanych próbkach odpadów po procesie niskotemperaturowej pirolizy, który obliczono zgodnie ze wzorem (7.2). Można zauważyć, że najwięcej energii podczas tego procesu straciła próbka papieru P1 (51%), a najmniej próbka folii TS2 (2%).

$$\Delta E_{Ch} = \frac{Q_{i,0}^a - Q_{i,t}^a \cdot \frac{100 - \Delta m}{100}}{Q_{i,0}^a} \cdot 100 \quad (7.2)$$

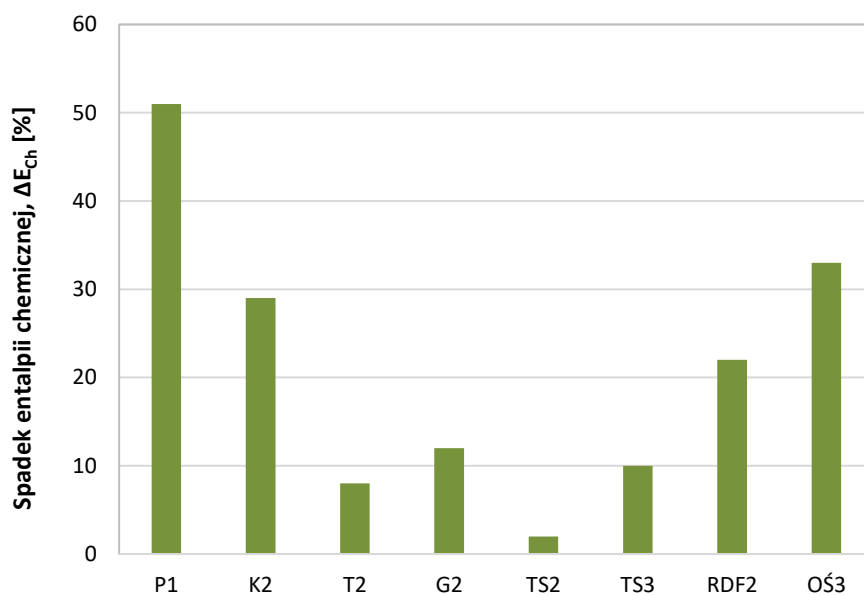
gdzie,

ΔE_{Ch} – ilość uwolnionej (strata) entalpii chemicznej [%],

Δm – ubytek masy próbki [%],

$Q_{i,0}^a$ – wartość opałowa próbki surowej [kJ/kg],

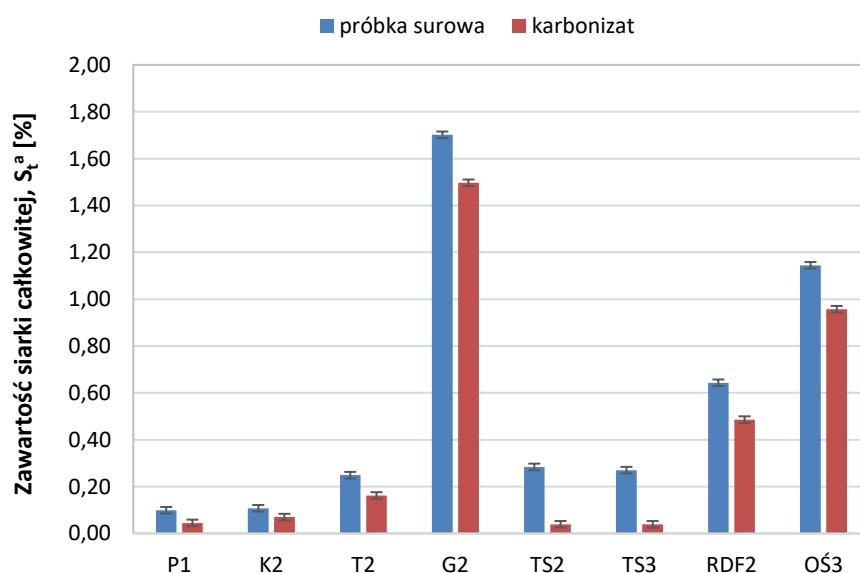
$Q_{i,t}^a$ – wartość opałowa karbonizatu otrzymanego w procesie termicznej preparacji [kJ/kg].



Rys. 7.22. Spadek entalpii chemicznej w próbkach odpadów po procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

7.6.3. Porównanie zawartości siarki i chloru

Proces niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C pozwolił również na uwolnienie siarki i chloru. Na rysunku 7.23. przedstawiono zmianę zawartości siarki całkowitej w próbce surowej oraz w karbonizacie.

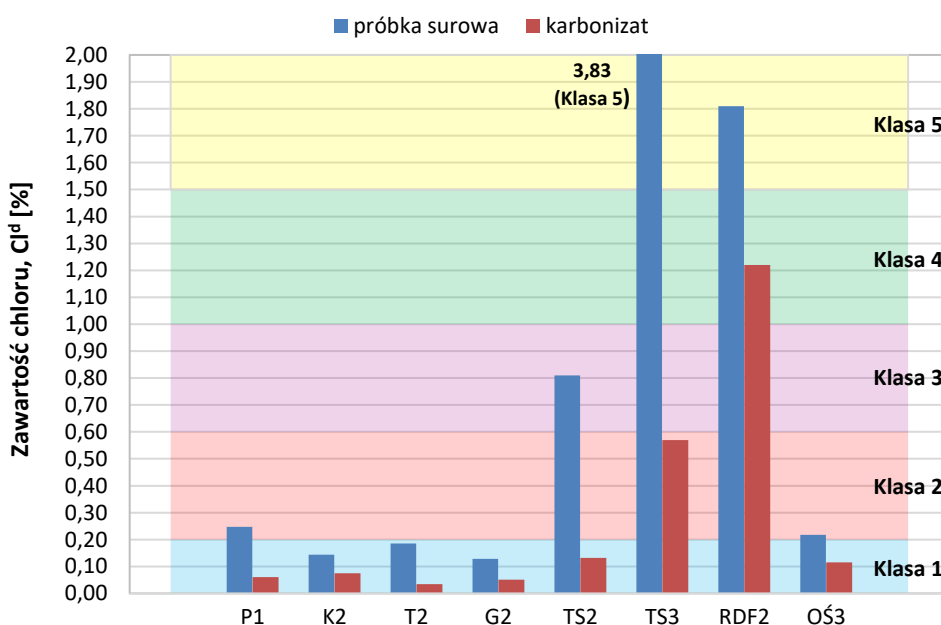


Rys. 7.23. Porównanie zawartości siarki w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

We wszystkich analizowanych próbkach odpadów zawartość siarki w karbonizatach zmalała w porównaniu do próbek surowych. Próbki surowe zawierały od 0,10% (próbka P1) do 1,70% (próbka

G2) siarki ze średnią 0,56%, natomiast otrzymane karbonizaty zawierały od 0,04% (próbki P1, TS2 i TS3) do 1,50% (próbka G2) siarki, ze średnią 0,41%. Największy spadek zawartości siarki uzyskano dla próbek tworzyw sztucznych TS2 i TS3, dla których ilość siarki zmalała z poziomu 0,28% do 0,04%. Niewielkie ilości siarki w paliwie są pożądane, gdyż mogą działać jako inhibitory tworzenia dioksyn i furanów podczas spalania karbonizatów (Edo i in., 2017).

Kolejnym parametrem, który standaryzuje stałe paliwa wtórne i warunkuje zastosowanie określonego typu paliwa w procesach technologicznych jest chlor. Na rys. 7.24 przedstawiono zmianę zawartości chloru w próbce surowej i karbonizacie. Odpady, w których oznaczona zawartość chloru wynosi $\leq 0,2\%$ można, zgodnie z normą PN-EN ISO 21640:2021-10, zaliczyć do SRF klasy 1, natomiast próbki o zawartości chloru $\leq 3\%$ do SRF klasy 5. Zawartość chloru w próbkach surowych mieściła się w zakresie 0,13-3,83% (ze średnią 0,92%), natomiast proces niskotemperaturowej pirolizy pozwolił na zmniejszenie zawartości chloru w karbonizatach do ilości 0,03-1,22% (ze średnią 0,28%). Dzięki temu otrzymane karbonizaty można zaklasyfikować do SRF klasy 1, za wyjątkiem próbki TS3 (SRF klasy 2) a także próbki RDF2 (SRF klasy 4).

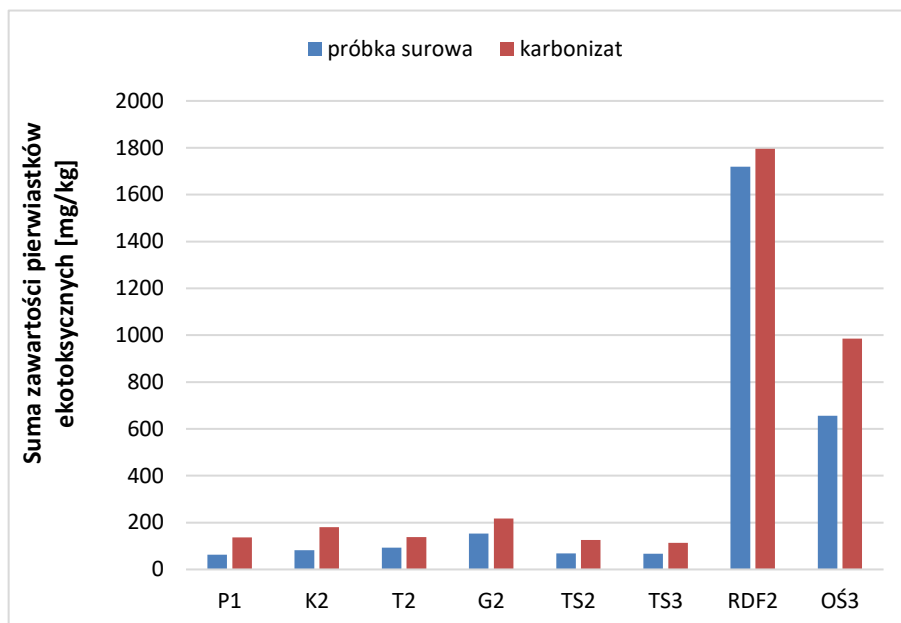


Rys. 7.24. Zawartość chloru w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C, w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.

7.6.4. Porównanie zawartości innych pierwiastków ekotoksycznych

Odpady charakteryzują się znaczną zmiennością zawartości pierwiastków ekotoksycznych. Wynika to zarówno z różnej zawartości poszczególnych frakcji, jak i ich różnego pochodzenia. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w analizowanych próbkach surowych i karbonizatach przedstawiono w załączniku nr 4 (tabela Z4.1 i Z4.2). Na rysunku 7.25 przedstawiono porównanie sumarycznej zawartości pierwiastków ekotoksycznych w próbkach surowych i karbonizatach. We wszystkich analizowanych próbkach następował wzrost zawartości pierwiastków ekotoksycznych. W wyniku procesu pirolizy obserwowano ubytek suchej masy analizowanej próbki, za który odpowiedzialny był rozkład substancji organicznej. Spowodowało to wzrost ułamka masowego

pierwiastków ekotoksycznych, co skutkowało wzrostem ich zawartości w karbonizatach. Najwyższą wartość pierwiastków ekotoksycznych odnotowano dla próbki RDF2 oraz osadu ściekowego OŚ3.



Rys. 7.25. Sumaryczna zawartość pierwiastków ekotoksycznych w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w niskotemperaturowej pirolizie w 300 °C.

Sprawdzono również, czy pomimo wzrostu bezwzględnej zawartości pierwiastków ekotoksycznych, nie następuje ich uwalnianie w procesie niskotemperaturowej pirolizy. Ilość uwolnionych pierwiastków ekotoksycznych obliczono wykorzystując wzór (7.3). Uwolnienie odnotowano jedynie dla próbek RDF2 (11%) i OŚ3 (11%). Dla pozostałych próbek takich zależności nie stwierdzono.

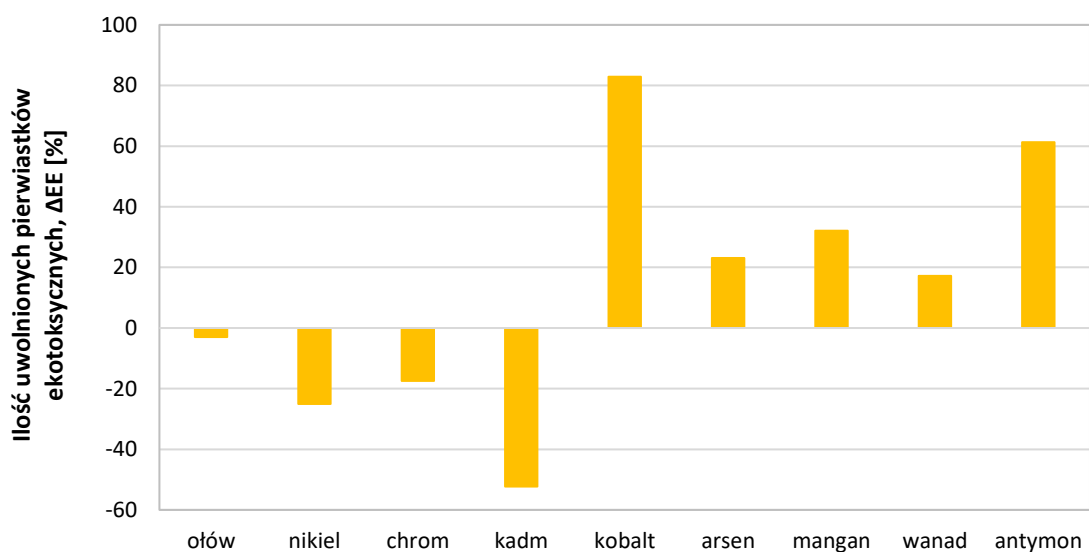
$$\Delta EE = \frac{EE_0 - EE_t \cdot \frac{100 - \Delta m}{100}}{EE_0} \cdot 100 \quad (7.3)$$

gdzie:

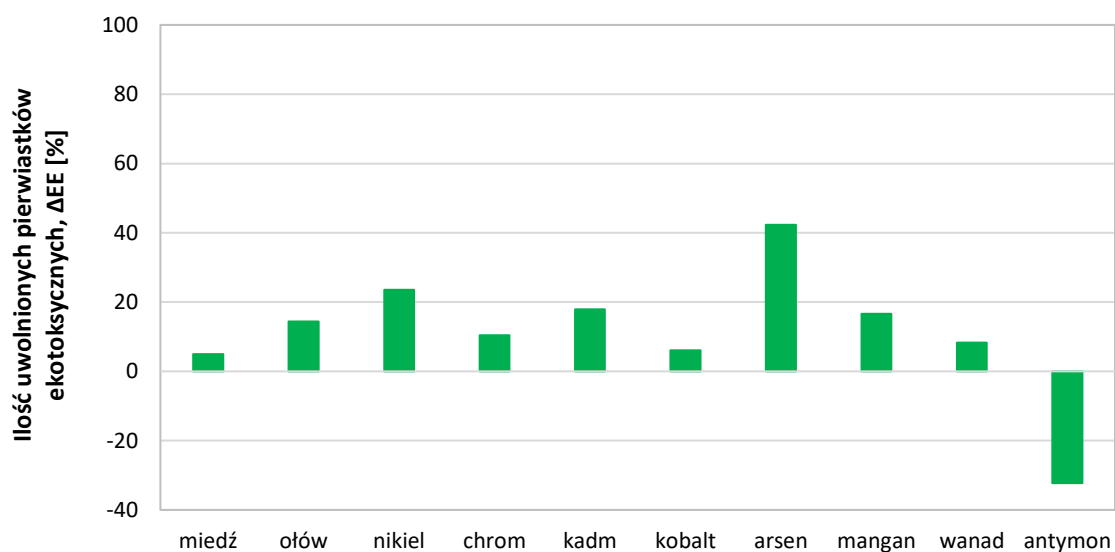
- ΔEE – ilość uwolnionego pierwiastka ekotoksycznego [%],
- EE_0 – początkowa zawartość pierwiastka w próbce [mg/kg],
- EE_t – zawartość pierwiastka w próbce po procesie preparacji termicznej [mg/kg],
- Δm – ubytek masy badanej próbki [%].

Na poniższych rysunkach przedstawiono uwolnienie wybranych pierwiastków ekotoksycznych w próbce RDF2 (rys. 7.26) i próbce osadu ściekowego OŚ3 (rys. 7.27). Znaczące uwolnienie pierwiastka (powyżej 20%) odnotowano w przypadku próbki RDF2 dla kobaltu, arsenu, manganu i antymonu, natomiast w przypadku próbki OŚ3 dla niklu i arsenu. Cechą różniącą jest fakt, że dla RDF odnotowano kilka pierwiastków, które uwolniły się w znacznych ilościach, natomiast dla osadu ściekowego uwolniły się wszystkie pierwiastki (poza antymonem), lecz w mniejszych ilościach. Jest to dowód na to, że w tych dwóch analizowanych odpadach występują różne formy rtęci. Ponadto, dla próbki RDF ilość miedzi nie uległa zmianie, a ołów, nikiel, chrom i kadm skumulowały się w karbonizacie, stąd przyjmują one na wykresie wartości ujemne. W próbce osadu ściekowego jedynie antymon kumulował się

w karbonizacji. Interesujący jest również fakt, że odnotowano uwolnienie kadmu w próbce papieru i kartonu (odpowiednio 32,8% i 21,4%).



Rys. 7.26. Uwolnienie wybranych pierwiastków ekotoksycznych z próbki RDF2 w procesie niskotemperaturowej pirolizy.



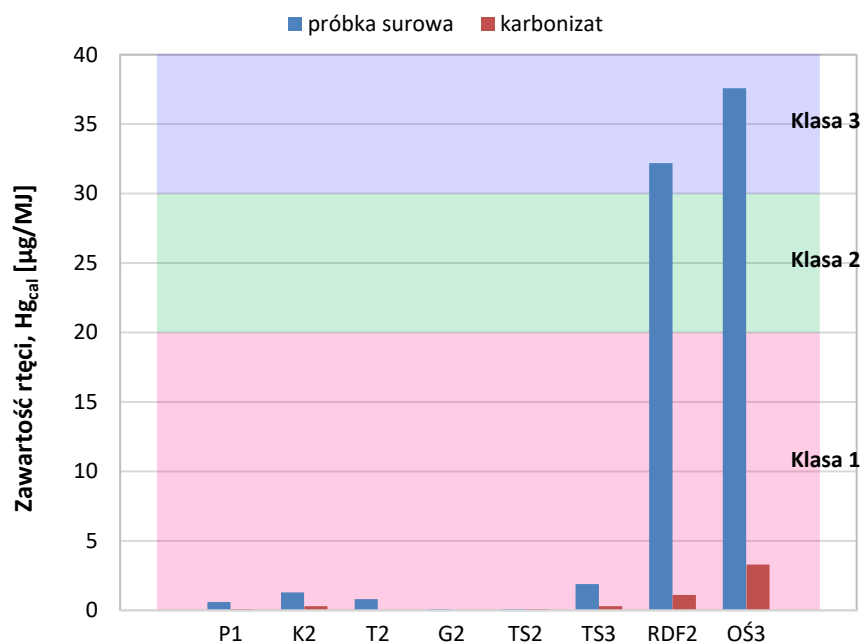
Rys. 7.27. Uwolnienie wybranych pierwiastków ekotoksycznych z próbki OŚ3 w procesie niskotemperaturowej pirolizy.

7.7. Ocena możliwości ograniczenia emisji w wyniku zastosowania niskotemperaturowej pirolizy odpadów

7.7.1. Emisja rtęci

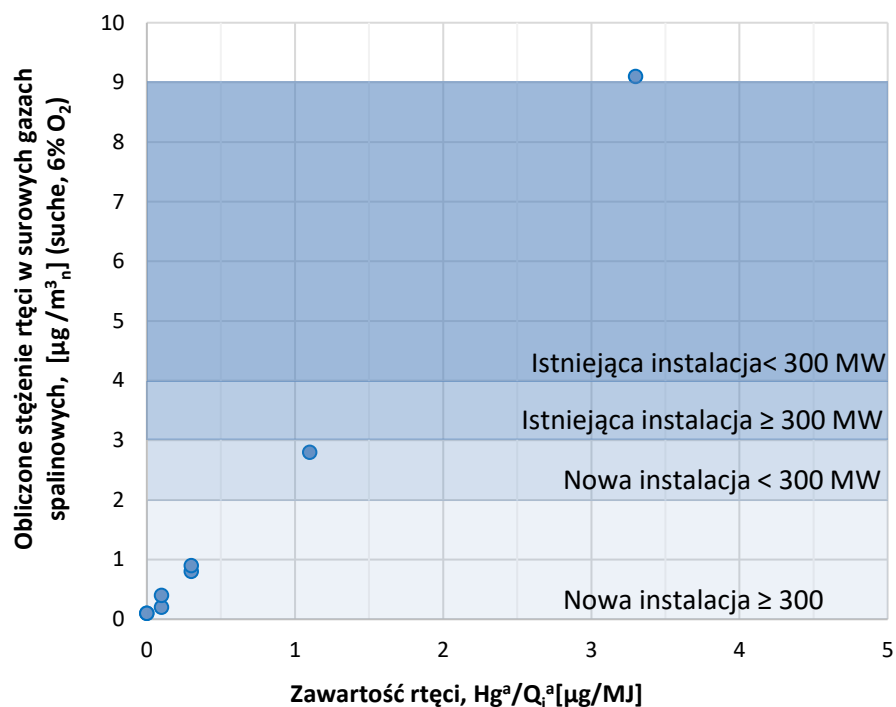
Proces niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C pozwolił na znaczne zmniejszenie zawartości rtęci niezależnie od rodzaju analizowanego odpadu (rys. 7.28). W przypadku próbek RDF2 i

osadu ściekowego OŚ3 udało się zmienić klasyfikację paliwa SFR względem zawartości rtęci, z SRF klasy 2 i 3 na SRF klasy 1.



Rys. 7.28. Zawartość rtęci w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C, w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.

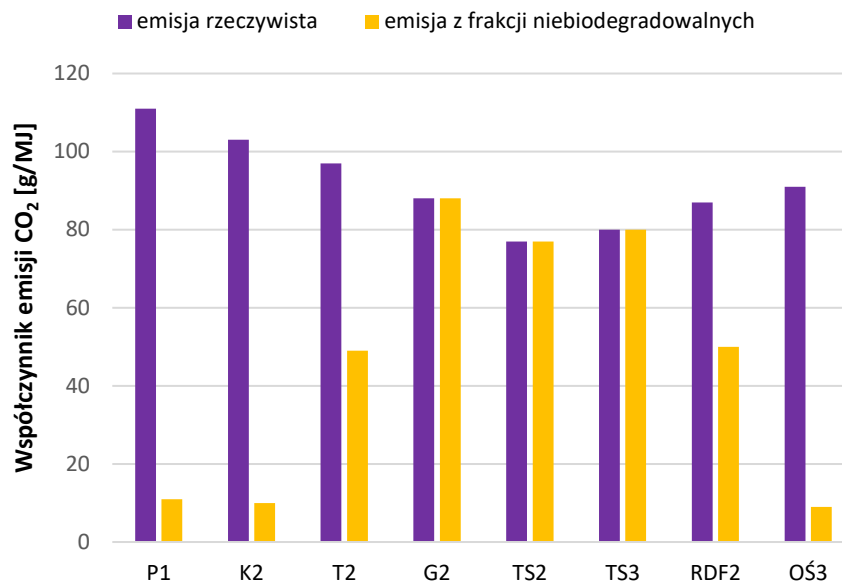
Niska zawartość rtęci w karbonizatach spowoduje stosunkowo niskie stężenie rtęci w gazach spalinowych. Na rysunku 7.29 przedstawiono obliczone stężenie rtęci w surowych (nieprzetworzonych) gazach spalinowych, przy założeniu, że cała rtęć zawarta w paliwie jest uwalniana do gazów spalinowych. Obliczone stężenie rtęci w surowych gazach spalinowych wahało się od 0,1 do 9,1 $\mu g Hg/m_n^3$. W większości przypadków stężenie rtęci spełniałoby poziomy emisji ustalone w Unii Europejskiej. W przypadku osadu ściekowego stężenie rtęci w gazach spalinowych jest wyższe, ale nadal mieści się w dopuszczalnych poziomach dla elektrowni zasilanej węglem brunatnym ($<10 \mu g Hg/m_n^3$ (BAT-LCP, 2021)). Dla porównania, obliczone stężenia rtęci w gazach spalinowych dla spalania surowego paliwa wahały się od 0,4 do 99,2 $\mu g Hg/m_n^3$ (suche, 6% O₂) odpowiednio dla próbki folii TS2 i osadu ściekowego OŚ3.



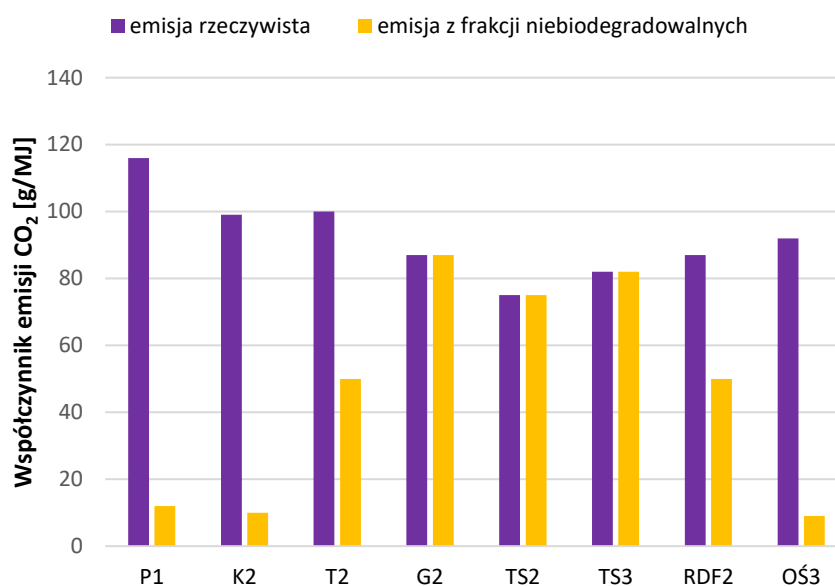
Rys. 7.29. Zależność między zawartością rtęci w analizowanych próbkach po procesie łagodnej pirolizy a obliczonym stężeniem rtęci w surowych gazach spalinowych (różne odcienie niebieskiego tła reprezentują poziomy emisji rtęci do powietrza ze spalania węgla obowiązujące w Unii Europejskiej zgodnie z BAT-LCP, 2021).

7.7.2. Emisja CO_2

W przypadku stosowania paliw alternatywnych bardzo ważna jest zawartość frakcji biodegradowalnych. Energia wytworzona z frakcji biodegradowalnych traktowana jest jako wytworzona ze źródeł odnawialnych. Zawartość frakcji biodegradowalnych będzie zależeć od rodzaju odpadu. Na przykład w Polsce przyjmuje się, że współczynnik frakcji biodegradowalnej dla używanych tekstyliów wynosi 50%, dla odpadów papierowych i osadów ściekowych 90%, dla gumy i tworzyw sztucznych 0%, a dla RDF 42% (Wasielewski & Bałazińska, 2018). Przedstawiono porównanie wyznaczonych współczynników emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej oraz dla frakcji nieulegającej biodegradacji w próbkach surowych (rys. 7.30) oraz w karbonizatach (rys. 7.31). Wielkości emisji dla gumy i tworzyw sztucznych pozostają na takim samym poziomie, ze względu na brak frakcji biodegradowalnych w tych rodzajach odpadów. W pozostałych przypadkach współczynniki emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej są mniejsze od emisji z frakcji nieulegających biodegradacji w zakresie od 43% (próbka RDF2) do 90% (próbki P1, K2 i OŚ3). Redukcja emisji dwutlenku węgla w wyniku zastąpienia węgla paliwem alternatywnym pochodzącym z odpadów zależy od zawartości frakcji biodegradowalnych.



Rys. 7.30. Porównanie współczynników emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej oraz emisji z frakcji nieulegających biodegradacji w próbkach surowych.

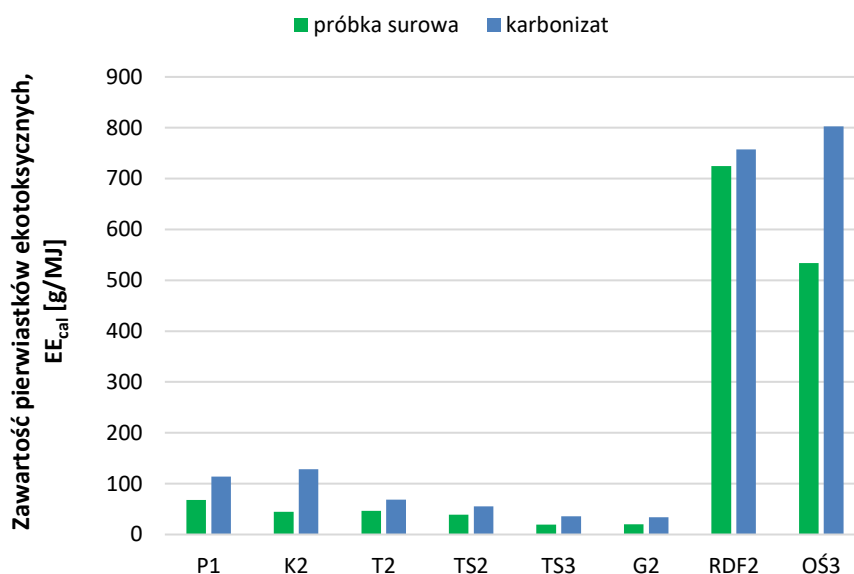


Rys. 7.31. Porównanie współczynników emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej oraz emisji z frakcji nieulegających biodegradacji w karbonizatach.

7.7.3. Emisja pierwiastków ekotoksycznych

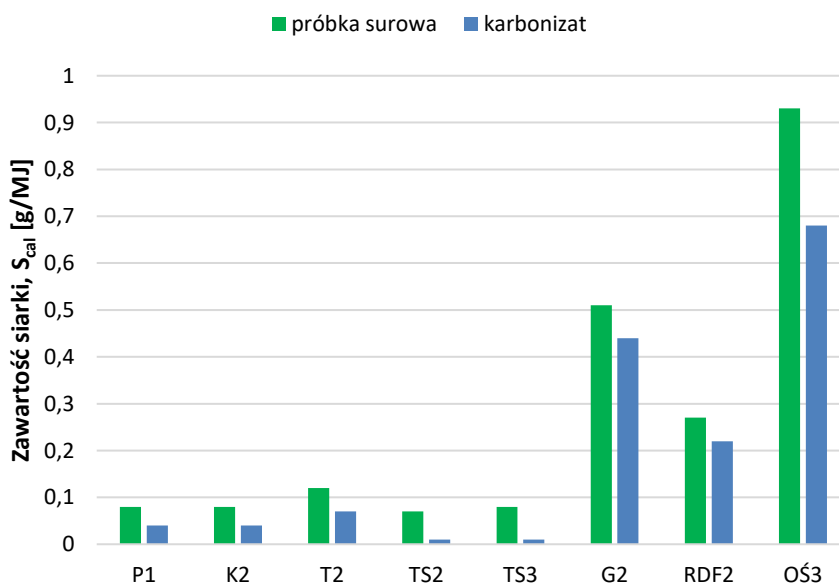
Na rys. 7.32 przedstawiono porównanie wskaźnika sumarycznej zawartości pierwiastków ekotoksycznych dla próbek surowych i karbonizatów (EE_{cal}). Dla wszystkich analizowanych próbek odpadów, wartość tego wskaźnika wzrosła w karbonizatach, w porównaniu z próbką surową. Jak już wcześniej wspomniano, jest to spowodowane ubytkiem suchej masy, który obserwowano w wyniku procesu niskotemperaturowej pirolizy, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu ułamka masowego

pierwiastków ekotoksycznych i tym samym wzrost emisji w karbonizatach. Największa emisja pierwiastków ekotoksycznych występuje w próbkach RDF i osadu ściekowego OŚ3.



Rys. 7.32. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych odniesiona do wartości opałowej w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Zawartość siarki w analizowanych odpadach, odniesiona do ich wartości opałowej uległa obniżeniu we wszystkich analizowanych karbonizatach w stosunku do próbek surowych i mieściła się w zakresie od 0,04 do 0,68 g/MJ.



Rys. 7.33. Zawartość siarki odniesiona do ich wartości opałowej w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na pozytywną weryfikację postawionej tezy pracy głoszącej, że ***„Proces niskotemperaturowej pirolizy jest skuteczną metodą uwalniania rtęci z odpadów generowanych w sektorze komunalno-bytowym, pozwalającą na znaczące obniżenie emisji rtęci w przypadku stosowania ich jako stałych paliw alternatywnych bez konieczności stosowania dodatkowych technik do usuwania rtęci ze spalin”.***

Proces niskotemperaturowej pirolizy pozwala na uwolnienie rtęci z odpadów generowanych w sektorze komunalno-bytowym, zarówno rtęci obecnej w substancji organicznej jak i mineralnej. Skuteczność tego procesu jest zależna od temperatury procesu, czasu wytrzymywania próbki w końcowej temperaturze preparacji, szybkości przepływu gazu płuczącego oraz od rodzaju analizowanego odpadu i formy występowania w nim rtęci.

Uzyskane wyniki badań, ich szczegółowa analiza i interpretacja uprawniają do sformułowania poniższych obserwacji i wniosków.

1. Rtęć znajdująca się w odpadach komunalnych stanowi realne zagrożenie podczas wszystkich operacji i procesów jakim są one poddawane. Zawartość rtęci w paliwach alternatywnych produkowanych na bazie odpadów komunalnych powinna być ściśle kontrolowana. Brak właściwej kontroli, szczególnie przy dużych zawartościach rtęci, może powodować przekroczenie standardów emisyjnych w instalacjach spalających i/lub współspalających stałe paliwa alternatywne.
2. Badane próbki odpadów komunalnych charakteryzowały się znacznie zróżnicowaną zawartością rtęci od 0,1 do 92,0 $\mu\text{g Hg/MJ}$ wartości opałowej, ze średnią 10,9 $\mu\text{g Hg/MJ}$. Średnia wartość tego wskaźnika w analizowanych odpadach była porównywalna z wartością tego wskaźnika dla węgla kamiennego niewzbogaconego (7,4 $\mu\text{g/MJ}$) i niższa niż dla węgla brunatnego (22,3 $\mu\text{g/MJ}$).
3. Odpadami o największej zawartości rtęci okazały się RDF oraz osady ściekowe. Średnia zawartość rtęci w RDF wynosiła 824 $\mu\text{g/kg}$, a w osadach ściekowych 621 $\mu\text{g/kg}$. Pozostałe analizowane rodzaje odpadów, tj. odpady papierowe, tekstylia, guma z opon samochodowych oraz tworzywa sztuczne charakteryzowały się znacznie niższą zawartością rtęci, średnio 44 $\mu\text{g/kg}$. Dla porównania średnia zawartość rtęci w węglach kamiennych wynosi około 140 $\mu\text{g/kg}$, przy zakresie zmienności od 18 do 518 $\mu\text{g/kg}$.
4. W klasyfikacji paliwa SRF pod względem zawartości rtęci, większość badanych próbek zaklasyfikowano jako SRF klasy 1, natomiast badane próbki RDF i osadów ściekowych należy zaklasyfikować jako SRF klasy 2, 3 a nawet 4.
5. W temperaturze 350 °C stopień uwolnienia rtęci z badanych próbek odpadów zmieniał się od 48 do 100% (średnio 92% dla wszystkich badanych próbek). Rtęć najłatwiej uwalniała się z próbek

tekstyliów, natomiast zdecydowanie najgorzej z próbek tworzyw sztucznych. Uwalnianie rtęci w stosunkowo niskich temperaturach można wytłumaczyć jej występowaniem w postaci rtęci elementarnej, jak i w formie organicznej. W przypadku próbek tworzyw sztucznych dodatkowymi determinantami uwalniania rtęci były: wielkość cząstek oraz proces topienia.

6. Temperatura jest parametrem, którego wpływ na ilość uwolnionej rtęci jest najbardziej istotny. Wzrost temperatury procesu niskotemperaturowej pirolizy z jednej strony powoduje zwiększenie skuteczności uwalniania rtęci z odpadów, ale z drugiej strony powoduje straty entalpii chemicznej. Na proces uwalniania rtęci wpływał także czas przebywania próbki w końcowej temperaturze preparacji.
7. Rtęć była uwalniana z największą intensywnością z tekstyliów oraz RDF, bez względu na temperaturę. Ponadto dla tych rodzajów odpadów, wydłużenie czasu powyżej 30 minut miało niewielki wpływ na ilość uwalnianej rtęci. Dla próbki osadów ściekowych w temperaturze 200 °C i czasie wytrzymywania 30 minut uwolniło się 28% rtęci, natomiast w temperaturze 250 °C i takim samym czasie wytrzymywania uwolniło się prawie 3 krotnie więcej rtęci, tj. 83%.
8. Korzystny efekt zmiany natężenia przepływu gazu płuczącego na uwolnienie rtęci odnotowano jedynie dla próbki osadu ściekowego. Dla tej próbki wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu płuczącego, wzrastała ilość uwolnionej rtęci z 16 do 32% w temperaturze 200 °C. Dla pozostałych próbek natężenie przepływu gazu nie wpływało w istotny sposób na wielkość uwolnienia rtęci.
9. Niekorzystnym efektem związanym z procesem niskotemperaturowej pirolizy był rozkład substancji organicznej powodujący ubytek suchej masy. W temperaturze 350 °C wahał się od 9 do 64% (średnio dla wszystkich próbek odpadów 36%).
10. Obróbka termiczna może potencjalnie znaleźć zastosowanie jako metoda produkcji paliw alternatywnych o niskiej zawartości rtęci. Aby ograniczyć rozkład materii organicznej, należy dobrać optymalną temperaturę indywidualnie do konkretnego rodzaju odpadu. Takie rozwiązanie pozwala uzyskać stosunkowo wysoką skuteczność uwalniania rtęci z odpadów przy stosunkowo niewielkim ubytku suchej masy.
11. W zależności od rodzaju odpadu energia aktywacji procesu uwalniania rtęci wahała się od 18,4 do 65,7 kJ/mol. Wartości te były znacznie niższe niż dla węgla kamiennych (90,7–107,0 kJ/mol). Ponadto uzyskane wyniki wskazują na występowanie efektu kompensacji, który sugeruje podobny przebieg procesu uwalniania rtęci dla wszystkich badanych próbek odpadów.
12. Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej potwierdziły dla całej populacji badanych próbek odpadów istotną korelację pomiędzy zawartością rtęci i popiołu. Potwierdzono również fakt występowania rtęci w powiązaniu z siarką.
13. Proces niskotemperaturowej pirolizy powinien być prowadzony przy możliwie wysokiej temperaturze (akceptowalnej jednak z uwagi na zapewnienie niskiej straty entalpii chemicznej) z najbardziej optymalnym czasem wytrzymywania w temperaturze końcowej oraz natężeniem przepływu gazu płuczącego.
14. Optymalna temperatura procesu niskotemperaturowej pirolizy odpadów to 300 °C. W tej temperaturze możliwe jest usunięcie z odpadów od 81 do 99% rtęci, za wyjątkiem próbki plastiku, dla którego skuteczność była niższa (28%). Zawartość rtęci w odpadach po procesie wynosiła od 1 do 91 µg/kg. W tej sytuacji takie odpady należy uznać za surowiec o relatywnie niskiej zawartości rtęci. Optymalny czas wytrzymywania próbki wynosił 30 minut, a natężenie przepływu gazu płuczącego 500 cm³/min.
15. Proces niskotemperaturowej pirolizy pozwolił również na znaczące uwolnienie we wszystkich badanych próbkach chloru (od 33 do 85%) oraz siarki (od 12 do 86%). Stosowanie procesu

niskotemperaturowej pirolizy odpadów niesie więc ze sobą dodatkowe korzyści w postaci podwyższenia wartości opałowej oraz zmniejszenia zawartości siarki, chloru, wilgoci i substancji lotnych w otrzymanych karbonizatach.

16. W wyniku procesu niskotemperaturowej pirolizy następował wzrost zawartości metali ciężkich w otrzymanych karbonizatach.
17. Zastosowanie karbonizatu otrzymanego w procesie niskotemperaturowej pirolizy umożliwi elektrowniom spełnienie przyjętych w Unii Europejskiej norm emisyjnych dla dużych obiektów spalania, co przyczyni się do znacznej redukcji emisji rtęci. Obliczone stężenie rtęci w nierozcieńczonych gazach spalinowych wahało się od 0,1 do 9,1 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (w warunkach normalnych). Możliwe jest zatem dotrzymanie standardów bez stosowania dodatkowych metod usuwania rtęci ze spalin.
18. Redukcja emisji dwutlenku węgla w wyniku zastąpienia węgla paliwem alternatywnym pochodzącym z odpadów będzie zależała od zawartości frakcji biodegradowalnych. Dla próbek surowych współczynnik emisji dwutlenku węgla oszacowano na poziomie od 77 do 111 g CO_2/MJ , natomiast współczynnik emisji dla frakcji niebiodegradowalnych oszacowano na poziomie od 9 do 88 g CO_2/MJ . W przypadku karbonizatów współczynnik emisji oszacowano na poziomie od 75 do 116 g CO_2/MJ , a współczynnik emisji dla frakcji niebiodegradowalnych na poziomie od 9 do 87 g CO_2/MJ .
19. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że proces niskotemperaturowej pirolizy może być z powodzeniem stosowany do uwalniania rtęci z odpadów przed poddaniem ich procesom spalania.

Spis rysunków

Rys.1.1. Schemat obiegu rtęci w przyrodzie.	11
Rys. 1.2. Porównanie wielkości emisji rtęci w krajach Unii Europejskiej w 2020 i 2021 roku [Mg].	14
Rys. 1.3. Udział najbardziej istotnych sektorów w emisji krajowej rtęci w roku 2021	15
Rys. 2.1. Wytwarzanie odpadów komunalnych w Polsce w latach 2012-2021.	19
Rys. 2.2. Harmonogram selektywnej zbiórki odpadów w UE.	20
Rys. 2.3. Hierarchia sposobów postępowania z odpadami.	21
Rys.2.4. System gospodarki odpadami	22
Rys. 2.5. Przetwarzanie odpadów komunalnych a) w Polsce, b) w Unii Europejskiej	24
Rys. 3.1. Schemat blokowy potencjalnych działań organizacyjnych i technicznych mających na celu obniżenie emisji rtęci do atmosfery.....	34
Rys. 3.2. Schemat koncepcyjny przygotowania paliw alternatywnych z odpadów o możliwie niskiej zawartości rtęci.	35
Rys. 6.1. Wykres krzywej kalibracyjnej.	52
Rys. 6.2. Schemat pomiarowy analizatora DMA-80 Milestone (opracowanie własne na podstawie	53
Rys. 6.3. Schemat stanowiska laboratoryjnego do badania procesu preparacji termicznej paliw stałych i odpadów.....	57
Rys. 6.4. Liniowa postać równania (6.10) na przykładzie próbki K2.	58
Rys. 6.5. Liniowa postać równania Arrheniusa na przykładzie próbki K2.....	59
Rys. 7.1. Zawartość rtęci w analizowanych próbkach odpadów w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.....	62
Rys. 7.2. Porównanie zawartości rtęci w stanie suchym w badanych próbkach.....	62
Rys. 7.3. Porównanie wskaźnika zawartości rtęci w analizowanych odpadach na tle paliw konwencjonalnych.....	63

Rys. 7.4. Uwalnianie rtęci w procesie termicznej preparacji badanych próbek odpadów (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min, czas wytrzymywania 30 min).....	65
Rys. 7.5. Uwalnianie rtęci z badanych próbek RDF w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min, czas wytrzymywania 30 min).....	66
Rys. 7.6. Uwalnianie rtęci z badanych próbek osadów ściekowych w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min, czas wytrzymywania 30 min), a) wykres skumulowany, b) wykres przyrostowy	66
Rys. 7.7. Uwalnianie rtęci z badanych próbek wszystkich rodzajów odpadów w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min, czas wytrzymywania 30 min).....	67
Rys. 7.8. Wpływ czasu wytrzymywania w końcowej temperaturze na uwolnienie rtęci z próbki P1 (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min).....	68
Rys. 7.9. Wpływ czasu wytrzymywania w końcowej temperaturze na uwolnienie rtęci z próbek różnych rodzajów odpadów (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min): a) w temperaturze 200 °C, b) w temperaturze 250 °C, c) w temperaturze 300 °C.	69
Rys. 7.10. Wpływ natężenia przepływu gazu płuczącego na uwolnienie rtęci z badanej próbki OŚ3 (czas wytrzymywania 30 min, temperatura 200 °C).....	71
Rys. 7.11. Zależność pomiędzy czynnikiem przedwykładniczym a energią aktywacji dla analizowanych próbek odpadów.....	74
Rys. 7.12. Zależność między zawartością rtęci a zawartością popiołu dla całej populacji analizowanych odpadów.	75
Rys. 7.13. Zależność między zawartością rtęci a zawartością siarki dla tworzyw sztucznych.	75
Rys. 7.14. Przyrost ubytku masy z badanych próbek wszystkich rodzajów odpadów w procesie termicznej preparacji (przepływ gazu płuczącego 500 cm ³ /min, czas wytrzymywania 30 min).....	76
Rys. 7.15. Porównanie zawartości wilgoci w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	77
Rys. 7.16. Porównanie zawartości popiołu w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.....	78
Rys. 7.17. Porównanie zawartości pierwiastka węgla w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.....	79
Rys. 7.18. Porównanie zawartości wodoru w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.....	79
Rys. 7.19. Porównanie kaloryczności w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.....	80
Rys. 7.20. Porównanie zawartości części lotnych w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.....	80
Rys. 7.21. Ubytek masy w próbkach odpadów po procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	81

Rys. 7.22. Spadek entalpii chemicznej w próbkach odpadów po procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	82
Rys. 7.23. Porównanie zawartości siarki w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	82
Rys. 7.24. Zawartość chloru w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C, w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.	83
Rys. 7.25. Sumaryczna zawartość pierwiastków ekotoksycznych w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w niskotemperaturowej pirolizie w 300 °C.	84
Rys. 7.26. Uwolnienie wybranych pierwiastków ekotoksycznych z próbki RDF2 w procesie niskotemperaturowej pirolizy.	85
Rys. 7.27. Uwolnienie wybranych pierwiastków ekotoksycznych z próbki OŚ3 w procesie niskotemperaturowej pirolizy.	85
Rys. 7.28. Zawartość rtęci w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C, w odniesieniu do klasyfikacji SRF zgodnie z normą ISO 21640:2021.	86
Rys. 7.29. Zależność między zawartością rtęci w analizowanych próbkach po procesie łagodnej pirolizy a obliczonym stężeniem rtęci w surowych gazach spalinowych.	87
Rys. 7.30. Porównanie współczynników emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej oraz emisji z frakcji nieulegających biodegradacji w próbkach surowych.	88
Rys. 7.31. Porównanie współczynników emisji dwutlenku węgla dla emisji rzeczywistej oraz emisji z frakcji nieulegających biodegradacji w karbonizatach.	88
Rys. 7.32. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych odniesiona do wartości opałowej w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	89
Rys. 7.33. Zawartość siarki odniesiona do ich wartości opałowej w próbkach surowych i karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	89
Rys. Z1. Ubytek suchej masy w zależności od temperatury procesu niskotemperaturowej pirolizy dla a) analizowanych rodzajów odpadów, b) RDF, c) osadów ściekowych	115

Spis tabel

Tabela 1.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne rtęci	10
Tabela 1.2. Powiązane z BAT (BAT-AEL, ang. <i>Best Available Techniques Associate Emission Level</i>) poziomy emisji rtęci do powietrza ze spalania paliw stałych.....	16
Tabela 2.1. Wartości parametrów klasyfikacyjnych dla stałych paliw wtórnych	25
Tabela 2.2. Charakterystyka wybranych paliw alternatywnych.	30
Tabela 2.3. Standardy emisyjne dla instalacji spalania i współspalania odpadów	31
Tabela 2.4. Zawartość metali ciężkich w odpadach komunalnych.	32
Tabela 2.5. Zróżnicowanie w zawartości rtęci w wybranych odpadach (stan suchy).....	33
Tabela 4.1. Analiza SWOT dotycząca procesu niskotemperaturowej pirolizy do uwalniania rtęci (i nie tylko) z odpadów/paliw alternatywnych.	42
Tabela 4.2. Zestawienie danych literaturowych dotyczących skuteczności uwalniania rtęci z paliw stałych w procesie niskotemperaturowej pirolizy.	44
Tabela 6.1. Charakterystyka próbek stosowanych w badaniach.....	48
Tabela 6.2. Skład frakcyjny próbek RDF.....	50
Tabela 6.3. Metody badania próbek odpadów.....	51
Tabela 6.4. Wyniki walidacji dokładności metody oznaczania zawartości rtęci.....	54
Tabela 6.5. Wyniki walidacji w zakresie powtarzalności metody oznaczania zawartości rtęci.	55
Tabela 6.6. Metody badania próbek.....	56
Tabela 7.1. Wartości średnie głównych parametrów analizowanych rodzajów odpadów.	61
Tabela 7.2. Określenie wpływu natężenia gazu płuczącego na proces uwalniania rtęci z analizowanych odpadów (czas przebywania próbki 30 min).	70
Tabela 7.3. Efekt indywidualnego doboru temperatury dla poszczególnych rodzajów odpadów.	72
Tabela 7.4. Energia aktywacji procesu uwalniania rtęci z analizowanych próbek odpadów.	73
Tabela 7.5. Współczynniki korelacji porządku rang Spearmana dla zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu uzyskane dla badanych próbek odpadów.	

Przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności $\alpha=0,05$ zaznaczono pogrubioną czcionką na niebieskim tle.....	74
Tabela 7.6. Współczynniki korelacji funkcji liniowej R dla zależności pomiędzy zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu uzyskane dla badanych próbek odpadów. Przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności $\alpha=0,05$ zaznaczono pogrubioną czcionką na niebieskim tle.	75
Tabela 22. Charakterystyka badanych próbek odpadów.....	117
Tabela 23. Charakterystyka karbonizatów wytworzonych z wybranych próbek odpadów.....	119
Tabela 24.1. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w próbkach surowych odpadów.....	120
Tabela 24.2. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.	120

Literatura

- [1] Adesina, A. (2021). Overview of the influence of waste materials on the thermal conductivity of cementitious composites. *Cleaner Engineering and Technology*, 2, 100046. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2021.100046>
- [2] Aid, G., Eklund, M., Anderberg, S., & Baas, L. (2017). Expanding roles for the Swedish waste management sector in inter-organizational resource management. *Resources, Conservation and Recycling*, 124, 85–97. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2017.04.007>
- [3] Al-Ansari, E. M. A. S., Abdel-Moati, M. A. R., Yigiterhan, O., Al-Maslamani, I., Soliman, Y., Rowe, G. T., Wade, T. L., Al-Shaikh, I. M., Helmi, A., Kuklyte, L., Chatting, M., & Al-Ansi Al-Yafei, M. A. (2017). Mercury accumulation in *Lethrinus nebulosus* from the marine waters of the Qatar EEZ. *Marine Pollution Bulletin*, 121(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2017.04.024>
- [4] Antuña-Nieto, C., Rodríguez, E., Lopez-Anton, M. A., García, R., & Martínez-Tarazona, M. R. (2020). Noble metal-based sorbents: A way to avoid new waste after mercury removal. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123168. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123168>
- [5] Anual, Z. F., Maher, W., Krikowa, F., Hakim, L., Ahmad, N. I., & Foster, S. (2018). Mercury and risk assessment from consumption of crustaceans, cephalopods and fish from West Peninsular Malaysia. *Microchemical Journal*, 140, 214–221. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2018.04.024>
- [6] Arabiourrutia, M., Lopez, G., Artetxe, M., Alvarez, J., Bilbao, J., & Olazar, M. (2020). Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 129, 109932. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.109932>
- [7] Authman, M., Zaki, M., ... E. K.-J. of A., & 2015, undefined. (2015). Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. *researchgate.net*. <https://doi.org/10.4172/2155-9546.1000328>
- [8] Barrie, P. J. (2011). The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 1. the effect of random experimental errors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(1), 318–326. <https://doi.org/10.1039/C1CP22666E>
- [9] BAT-LCP, Commission Implementing Decision (EU) 2021/2326 of 30 November 2021 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for large combustion plants. (2021). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32021D2326>
- [10] Berlin, M., & Ullberg, S. (1963). Accumulation and retention of mercury in the mouse. *Archives of Environmental Health*, 6(5), 610–616.

- <https://doi.org/10.1080/00039896.1963.10663449/ASSET//CMS/ASSET/9BC43A5C-035C-40BB-9BE3-D02183606B5B/00039896.1963.10663449.FP.PNG>
- [11] Bernhoft, R. A. (2012). Mercury toxicity and treatment: A review of the literature. *Journal of Environmental and Public Health*. <https://doi.org/10.1155/2012/460508>
 - [12] Brunner, P. H., & Rechberger, H. (2015). Waste to energy – key element for sustainable waste management. *Waste Management*, 37, 3–12. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.02.003>
 - [13] Buah, W. K., Cunliffe, A. M., & Williams, P. T. (2007). Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 450–457. <https://doi.org/10.1205/PSEP07024>
 - [14] Budnik, L. T., & Casteleyn, L. (2019). Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. *Science of The Total Environment*, 654, 720–734. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.10.408>
 - [15] Bujny, M., Burmistrz, P., Gruszka, S., Janicki, W., Kogut, K., & Strugała, A. (2012). Instalacja demonstracyjna do monitorowania i redukcji emisji rtęci ze spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych. *Polityka Energetyczna*, T. 15, z. 4, 161–174.
 - [16] Burmistrz P., & Kogut K. (2014, listopad 26). Usuwanie rtęci z gazów spalinowych z procesów spalania węgla. *Rtęć w przemyśle – Konwencja, ograniczanie emisji, technologia*. <https://docplayer.pl/19701627-Usuwanie-rteci-z-gazow-spalinowych-z-procesow-spalania-wegla-piotr-burmistrz-krzysztof-kogut.html>
 - [17] Burmistrz, P., Kogut, K., Marczak, M., Dziok, T., & Górecki, J. (2018). Mercury in Polish Coking Bituminous Coals. *Energy and Fuels*, 32(5), 5677–5683. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03512/SUPPL_FILE/EF7B03512_SI_001.PDF
 - [18] Burmistrz, P., Kogut, K., Marczak, M., & Zwoździak, J. (2016). Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission. *Fuel Processing Technology*, 152, 250–258. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2016.06.011>
 - [19] Bustard, J., Durham, M., Starns, T., Lindsey, C., Martin, C., Schlager, R., & Baldrey, K. (2004). Full-scale evaluation of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 85(6–7), 549–562. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2003.11.021>
 - [20] Busto, Y., Tack, F. M. G., Peralta, L. M., Cabrera, X., & Arteaga-Pérez, L. E. (2013). An investigation on the modelling of kinetics of thermal decomposition of hazardous mercury wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 358–367. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.05.045>
 - [21] Chatziaras, N., Psomopoulos, C. S., & Themelis, N. J. (2016). Use of waste derived fuels in cement industry: a review. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 27(2), 178–193. <https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012/FULL/PDF>
 - [22] Cheng, L., Wang, L., Geng, Y., Wang, N., Mao, Y., & Cai, Y. (2019). Occurrence, speciation and fate of mercury in the sewage sludge of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 186, 109787. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2019.109787>
 - [23] Chmielniak, T. (2011). Reduction of mercury emissions to the atmosphere from coal combustion processes using low-temperature pyrolysis - a concept of process implementation on a commercial scale. *Rynek Energii*, nr 2, 176–181.
 - [24] Chmielniak T., Głód K., Misztal E., & Kopczyński M. (2010). Mercury emission from coal-fired power plants. *Przemysł Chemiczny*, 89(6), 775–778.

- https://www.researchgate.net/publication/291958223_Mercury_emission_from_coal-fired_power_plants
- [25] Chmielniak, T., Misztal, E., & Słowik, K. (2013). Opracowanie i weryfikacja w skali wielkolaboratoryjnej technologii usuwania rtęci z węgla na drodze pirolizy niskotemperaturowej. *Karbo, Nr 1*.
 - [26] Control of mercury emissions from coal-fired electric utility boilers. (2002). *US EPA*.
 - [27] Costa, F. D. N., Korn, M. G. A., Brito, G. B., Ferlin, S., & Fostier, A. H. (2016). Preliminary results of mercury levels in raw and cooked seafood and their public health impact. *Food Chemistry, 192*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.081>
 - [28] Cunningham, P. A., Sullivan, E. E., Everett, K. H., Kovach, S. S., Rajan, A., & Barber, M. C. (2019). Assessment of metal contamination in Arabian/Persian Gulf fish: A review. *Marine Pollution Bulletin, 143*, 264–283. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2019.04.007>
 - [29] Czajczyńska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress, 3*, 171–197. <https://doi.org/10.1016/J.TSEP.2017.06.003>
 - [30] Czajczyńska, D., Krzyżyńska, R., Jouhara, H., & Spencer, N. (2017). Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. *Energy, 134*, 1121–1131. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.05.042>
 - [31] Czop, M., Bistula, D., & Nowak, S. (2018). Wybrane właściwości fizykochemiczne badanych paliw z odpadów komunalnych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Vol. 20(nr 4)*, 9–18. <http://awmep.org>
 - [32] Czop, M., Poranek, N., Czajkowski, A., & Wagstyl, Ł. (2019). Fuels from Waste as Renewable Energy in Distributed Generation on the Example of the ORC System. *Recycling 2019, Vol. 4, Page 26, 4(3)*, 26. <https://doi.org/10.3390/RECYCLING4030026>
 - [33] Dalai, A. K., Batta, N., Eswaramoorthi, I., & Schoenau, G. J. (2009). Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production. *Waste management (New York, N.Y.), 29(1)*, 252–258. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2008.02.009>
 - [34] Dastjerdi, B., Strezov, V., Kumar, R., & Behnia, M. (2019). An evaluation of the potential of waste to energy technologies for residual solid waste in New South Wales, Australia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 115*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109398>
 - [35] Demirel, S., Kern, P., Lucas, M., & Claus, P. (2007). Oxidation of mono- and polyalcohols with gold: Comparison of carbon and ceria supported catalysts. *Catalysis Today, 122(3–4)*, 292–300. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2006.12.002>
 - [36] Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., & Claus, P. (2007). Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental, 70(1–4)*, 637–643. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2005.11.036>
 - [37] Dickinson, R. G., & Sherrill, M. S. (1926). Formation of Ozone by Optically Excited Mercury Vapor. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 12(3)*, 175–178. <https://doi.org/10.1073/PNAS.12.3.175/ASSET/3AF0580D-22EA-49F2-8483-1766113E5B83/ASSETS/PNAS.12.3.175.FP.PNG>
 - [38] Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental Science and Technology, 47(10)*, 4967–4983, https://doi.org/10.1021/ES305071V/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2012-05071V_0004.JPEG

- [39] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów (Dz. Urz. WE L 182 z 16.08. 1999, str. 1, ze zm.), (1999).
- [40] Dziok, T. (2019). Termiczne usuwanie rtęci z węgla kamiennego i biomasy. *PRZEMYSŁ CHEMICZNY*, 1(11), 87–89. <https://doi.org/10.15199/62.2019.11.12>
- [41] Dziok, T. (2023). Production of Low-Mercury Solid Fuel by Mild Pyrolysis Process. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 3046, 16(7), 3046. <https://doi.org/10.3390/EN16073046>
- [42] Dziok, T., Bury, M., Bytnar, K., & Burmistrz, P. (2021). Possibility of using alternative fuels in Polish power plants in the context of mercury emissions. *Waste Management*, 126, 578–584. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2021.03.053>
- [43] Dziok, T., Kołodziejska, E. K., & Kołodziejska, E. L. (2020). Mercury content in woody biomass and its removal in the torrefaction process. *Biomass and Bioenergy*, 143, 105832. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105832>
- [44] Dz.U. 2022 poz.673. (2022). *Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 3 marca 2022 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o systemie zarządzania emisjami gazów cieplarnianych i innych substancji*. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20220000673>
- [45] Dz.U.2020.1860. (2020) *Standardy emisyjne dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów*. - (Dostęp 3 październik 2023), <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzu-dziennik-ustaw/standardy-emisyjne-dla-niektorych-rodzajow-instalacji-zrodel-spalania-19036015>
- [46] Easterly, J. L., & Burnham, M. (1996). Overview of biomass and waste fuel resources for power production. *Biomass and Bioenergy*, 10(2–3), 79–92. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00063-1)
- [47] Edo, M., Skoglund, N., Gao, Q., Persson, P. E., & Jansson, S. (2017). Fate of metals and emissions of organic pollutants from torrefaction of waste wood, MSW, and RDF. *Waste Management*, 68, 646–652. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.06.017>
- [48] Eisler, R. (2006). Mercury hazards to living organisms. *Mercury Hazards to Living Organisms*, 1–312. <https://doi.org/10.1201/9781420008838/MERCURY-HAZARDS-LIVING-ORGANISMS-RONALD-EISLER>
- [49] Elsayed, H., Yigiterhan, O., Al-Ansari, E. M. A. S., Al-Ashwel, A. A., Elezz, A. A., & Al-Maslamani, I. A. (2020). Methylmercury bioaccumulation among different food chain levels in the EEZ of Qatar (Arabian Gulf). *Regional Studies in Marine Science*, 37, 101334. <https://doi.org/10.1016/J.RSMA.2020.101334>
- [50] EMEP (2023) *Centre of Emission Inventories and Projections*. <https://www.ceip.at/>
- [51] EEB (2023) Environmental Bureau European, *NOWE UNIJNE PRZEPISY W ZAKRESIE SELEKTYWNEJ ZBIÓRKI ODPADÓW*.
- [52] E-PRTR. (Dostęp 28 luty 2023), <https://www.gios.gov.pl/prtr/>
- [53] Eurostat. (2023). *Municipal waste statistics - Statistics Explained*. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Municipal_waste_statistics#cite_note-1
- [54] Evers, D. (2018). The Effects of Methylmercury on Wildlife: A Comprehensive Review and Approach for Interpretation. *Encyclopedia of the Anthropocene*, 1–5, 181–194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09985-7>

- [55] Fan, Y. Van, Klemeš, J. J., Walmsley, T. G., & Bertók, B. (2020). Implementing Circular Economy in municipal solid waste treatment system using P-graph. *Science of The Total Environment*, 701, 134652. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134652>
- [56] Fijalkowski, K. L., Kacprzak, M. J., & Rorat, A. (2014). Occurrence changes of Escherichia coli (including O157:H7 serotype) in wastewater and sewage sludge by quantitation method of (EMA) real time—PCR. *New pub: Balaban*, 52(19–21), 3965–3972. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.887499>
- [57] Fried, R., Oprea, I., Fleck, K., & Rudroff, F. (2022). Biogenic colourants in the textile industry – a promising and sustainable alternative to synthetic dyes. *Green Chemistry*, 24(1), 13–35. <https://doi.org/10.1039/D1GC02968A>
- [58] Fytili, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116–140. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2006.05.014>
- [59] Gale, T. K., Lani, B. W., & Offen, G. R. (2008). Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 139–151. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2007.08.004>
- [60] García, D. B., Sanchez, M. C., Bacigalupe, A., Mansilla, M. A., & Escobar, M. M. (2022). Green rubber composites. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Green Composites: Preparation, Properties and Allied Applications*, 273–312. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99643-3.00008-5>
- [61] Gendebien, W. : A., Leavens, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K. J., Davis, R., Giegrich, J., Fehrenbach, H., Gromke, U., Del Bufalo Eunomia, N., & Hogg, : D. (2003). *REFUSE DERIVED FUEL, CURRENT PRACTICE AND PERSPECTIVES (B4-3040/2000/306517/MAR/E3) FINAL REPORT*.
- [62] Gerassimidou, S., Velis, C. A., Williams, P. T., & Komilis, D. (2020). Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. *Waste Management and Research*, 38(9), 942–965. https://doi.org/10.1177/0734242X20941085/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_0734242X20941085-FIG1.JPEG
- [63] *Global Mercury Assessment 2002 | UNEP - UN Environment Programme*. (2002). <https://www.unep.org/resources/report/global-mercury-assessment-2002-0>
- [64] *Global waste generation - statistics & facts*. (Dostęp 6 marzec 2023), <https://www.statista.com/topics/4983/waste-generation-worldwide/#dossierKeyfigures>
- [65] GUS, Główny Urząd Statystyczny, & Departament Badań Przestrzennych i Środowiska. (2022). *Ochrona Środowiska 2022*.
- [66] Godziszewski J., Mania R., & Pampuch R. (1982). *Zasady planowania doświadczeń i opracowywania wyników pomiaru*.
- [67] Gostomczyk, M. A., Jędrusik, M., & Świerczok, A. (2010). Ograniczenie emisji rtęci z procesów spalania węgla. *Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego – POL-EMIS*, 135–144.
- [68] Grieco, E. M., & Baldi, G. (2012). Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields. *Waste Management*, 32(5), 833–839. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2011.12.014>

- [69] Guffey, F. D., & Bland, A. E. (2004). Thermal pretreatment of low-ranked coal for control of mercury emissions. *Fuel Processing Technology*, 85(6–7), 521–531. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2003.11.006>
- [70] Gworek, B., & Rateńska, J. (2009). Migracja rtęci w układzie powietrze - gleba - roślina. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41.
- [71] Habashi, F. (2013). Mercury, Physical and Chemical Properties. *Encyclopedia of Metalloproteins*, 1375–1377. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_307
- [72] Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.10.014>
- [73] Hammerschmidt, C. R., & Fitzgerald, W. F. (2006). Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science and Technology*, 40(24). <https://doi.org/10.1021/es061480i>
- [74] Hilber, T., Maier, J., Scheffknecht, G., Agraniotis, M., Grammelis, P., Kakaras, E., Glorius, T., Becker, U., Derichs, W., Schiffer, H. P., De Jong, M., & Torri, L. (2012). Advantages and Possibilities of Solid Recovered Fuel Cocombustion in the European Energy Sector. <http://dx.doi.org/10.3155/1047-3289.57.10.1178>, 57(10), 1178–1189.
- [75] Hoang, Q. N., Vanierschot, M., Blondeau, J., Croymans, T., Pittoors, R., & Van Caneghem, J. (2021a). Review of numerical studies on thermal treatment of municipal solid waste in packed bed combustion. *Fuel Communications*, 7, 100013. <https://doi.org/10.1016/J.JFUECO.2021.100013>
- [76] Hryb, W., & Matyasik, P. (2018). Mercury content in refuse-derived fuels. *Archives of Environmental Protection*, Vol. 44(4). <https://doi.org/10.24425/122304>
- [77] Hsiau, P. C., & Lo, S. L. (1998). Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 58(1–3), 73–82. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00121-0)
- [78] Hu, Y., Cheng, H., & Tao, S. (2018a). The growing importance of waste-to-energy (WTE) incineration in China's anthropogenic mercury emissions: Emission inventories and reduction strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97, 119–137. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.08.026>
- [79] Iwashita, A., Tanamachi, S., Nakajima, T., Takanashi, H., & Ohki, A. (2004). Removal of mercury from coal by mild pyrolysis and leaching behavior of mercury. *Fuel*, 83(6), 631–638. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2003.05.004>
- [80] Jagustyn B, Bątoerek-Giesa N, & Wilk B. (2011). Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. *Chemik*, 65(6), 557–563.
- [81] Jędrzak, A. (2010). *Analiza dotycząca ilości wytwarzanych oraz zagospodarowanych odpadów ulegających biodegradacji*.
- [82] Jha, K. K., & Kannan, T. T. M. (2021). Recycling of plastic waste into fuel by pyrolysis - a review. *Materials Today: Proceedings*, 37(Part 2), 3718–3720. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.10.181>
- [83] Jia, L., Dureau, R., Ko, V., & Anthony, E. J. (2010). Oxidation of Mercury under Ultraviolet (UV) Irradiation. *Energy and Fuels*, 24(8), 4351–4356. <https://doi.org/10.1021/EF1004336>
- [84] Kalarus D., & Garbacik A. (2008). Zmiany zawartości metali ciężkich w cementach wraz z rozwojem nowych technologii produkcji. *Dni Betonu*.

- [85] Kimáková, T., Kuzmová, L., Nevolná, Z., & Bencko, V. (2018). Fish and fish products as risk factors of mercury exposure. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 25(3), 488–493. <https://doi.org/10.26444/AAEM/84934>
- [86] Kogut, K., Górecki, J., & Burmistrz, P. (2021a). Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126053. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126053>
- [87] Konieczka, P. (2007). *Podstawowe pojęcia statystyki [w:] Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- [88] Kot K., Kosik-Bogacka D., Łanocha-Arendarczyk N., & Ciosek Ż. (2016). Wpływ związków rtęci na organizm człowieka . *Farmacja współczesna*, 9, 210–216.
- [89] Koukouch, A., Idlimam, A., Asbik, M., Sarh, B., Izrar, B., Bostyn, S., Bah, A., Ansari, O., Zegaoui, O., & Amine, A. (2017). Experimental determination of the effective moisture diffusivity and activation energy during convective solar drying of olive pomace waste. *Renewable Energy*, 101, 565–574. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2016.09.006>
- [90] *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990-2020. Raport syntetyczny.* (2022).
- [91] Kufka D., & Pleśniak Ł. (2017). Zagospodarowanie energetyczne odpadów fermentacyjnych oraz węgla brunatnego. *Górnictwo Odkrywkowe*, 58(1), 45–52.
- [92] Kuo, W. C., Lasek, J., Słowik, K., Głód, K., Jagustyn, B., Li, Y. H., & Cygan, A. (2019). Low-temperature pre-treatment of municipal solid waste for efficient application in combustion systems. *Energy Conversion and Management*, 196, 525–535. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.06.007>
- [93] Landreth, R., Nelson, S., Liu, X., Tang, Z., Overholt, A., & Brickett, L. (2007). Mercury Reduction Performance of Concrete-Friendly™ C-PAC™ Sorbent. *World of Coal Ash (WOCA)*.
- [94] Langford, N. J., & Ferner, R. E. (1999). Toxicity of mercury. *Journal of Human Hypertension*, 13(10), 651–656. <https://doi.org/10.1038/SJ.JHH.1000896>
- [95] Lee, C. W., Serre, S. D., Zhao, Y., Sung, J. L., & Hastings, T. W. (2008). Mercury oxidation promoted by a selective catalytic reduction catalyst under simulated Powder River Basin coal combustion conditions. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 58(4), 484–493. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.4.484>
- [96] Lee, S. J., Seo, Y. C., Jang, H. N., Park, K. S., Baek, J. I., An, H. S., & Song, K. C. (2006). Speciation and mass distribution of mercury in a bituminous coal-fired power plant. *Atmospheric Environment*, 40(12), 2215–2224. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2005.12.013>
- [97] Lee, S. S., & Wilcox, J. (2017). Behavior of mercury emitted from the combustion of coal and dried sewage sludge: The effect of unburned carbon, Cl, Cu and Fe. *Fuel*, 203, 749–756. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.04.104>
- [98] Li, X. G., Huang, M. R., Tao, T., Ren, Z., Zeng, J., Yu, J., Umeyama, T., Ohara, T., & Imahori, H. (2020). Highly cost-efficient sorption and desorption of mercury ions onto regenerable poly(m-phenylenediamine) microspheres with many active groups. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123515. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123515>
- [99] Lipu, M. S. H., Shazib Uddin, M., & Miah, M. A. R. (2013). A feasibility study of solar-wind-diesel hybrid system in rural and remote areas of Bangladesh. *International Journal of Renewable Energy Research*, 3(4), 892–900.
- [100] López, A., de Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., & Torres, A. (2011). Pyrolysis of municipal plastic wastes II: Influence of raw material composition under catalytic

- conditions. *Waste Management*, 31(9–10), 1973–1983.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2011.05.021>
- [101] *Ludność na świecie*, 2022, (Dostęp 3 marzec 2023),
<https://www.worldometers.info/watch/world-population/>
- [102] Luo, H., Cheng, Q., & Pan, X. (2020). Photochemical behaviors of mercury (Hg) species in aquatic systems: A systematic review on reaction process, mechanism, and influencing factor. *Science of The Total Environment*, 720, 137540.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.137540>
- [103] Malinauskaite, J., Jouhara, H., Czajczyńska, D., Stanchev, P., Katsou, E., Rostkowski, P., Thorne, R. J., Colón, J., Ponsá, S., Al-Mansour, F., Anguilano, L., Krzyżyńska, R., López, I. C., A.Vlasopoulos, & Spencer, N. (2017). Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe. *Energy*, 141, 2013–2044.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.11.128>
- [104] Malinowski A., & Chwiałkowski W. (2017). Characterization of Refuse Derived Fuels from Selected Municipal Solid Waste Management Plants with an example of their valorization into gas fuel and chemicals. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 19(4), 1–12.
- [105] Mastalerz, M., & Drobniak, A. (2005). Vertical variations of mercury in Pennsylvanian coal beds from Indiana. *International Journal of Coal Geology*, 63(1–2), 36–57.
<https://doi.org/10.1016/J.COAL.2005.02.004>
- [106] McElwee, M. K., & Freedman, J. H. (2011). Comparative toxicology of mercurials in *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), 2135–2141.
<https://doi.org/10.1002/ETC.603>
- [107] *Mercury*. (Dostęp 12 grudzień 2022), <https://nature.berkeley.edu/classes/eps2/wisc/hg.html>
- [108] *Mercury convention*, (Dostęp 28 luty 2023), <https://mercuryconvention.org/>
- [109] *Mercury toxicity*, (Dostęp 3 październik 2023),
<https://www.uptodate.com/contents/mercury-toxicity>
- [110] Merdes, A. C., Keener, T. C., Khang, S. J., & Jenkins, R. G. (1998). Investigation into the fate of mercury in bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel*, 77(15), 1783–1792.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00087-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00087-8)
- [111] Mianowski, A. (2015). Efekt kompensacyjny w aspekcie II prawa termodynamiki. W Ściążko M. (Red.), *Kinetyka reakcji heterogenicznych w procesach konwersji paliw stałych* (s. 63–75). Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla.
- [112] Milestone. (Dostęp 11 wrzesień 2023). *DMA-80 Direct Mercury Analyzer Milestone Srl*.
- [113] Misztal, E., Chmielniak, T., Mazur, I., & Sajdak, M. (2022). The Release and Reduction of Mercury from Solid Fuels through Thermal Treatment Prior to Combustion. *Energies* 2022, Vol. 15, Page 7987, 15(21), 7987. <https://doi.org/10.3390/EN15217987>
- [114] Mlonka-Mędrala, A., Dziok, T., Magdziarz, A., & Nowak, W. (2021). Composition and properties of fly ash collected from a multifuel fluidized bed boiler co-firing refuse derived fuel (RDF) and hard coal. *Energy*, 234, 121229. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.121229>
- [115] Rozporządzenie Ministra Rozwoju z dnia 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu-Dz., (2016).
- [116] Mui, E. L. K., Cheung, W. H., & McKay, G. (2010). Tyre char preparation from waste tyre rubber for dye removal from effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 151–158.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.142>

- [117] Mukherjee, C., Denney, J., Mbonimpa, E. G., Slagley, J., & Bhowmik, R. (2020). A review on municipal solid waste-to-energy trends in the USA. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109512. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109512>
- [118] Murphy J. (2001). *Additives for Plastics Handbook* (Second Edition). Elsevier Advanced Technology.
- [119] Násner, A. M. L., Lora, E. E. S., Palacio, J. C. E., Rocha, M. H., Restrepo, J. C., Venturini, O. J., & Ratner, A. (2017). Refuse Derived Fuel (RDF) production and gasification in a pilot plant integrated with an Otto cycle ICE through Aspen plus™ modelling: Thermodynamic and economic viability. *Waste Management*, 69, 187–201. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2017.08.006>
- [120] Nisar, J., Ali, G., Ullah, N., Awan, I. A., Iqbal, M., Shah, A., Sirajuddin, Sayed, M., Mahmood, T., & Khan, M. S. (2018). Pyrolysis of waste tire rubber: Influence of temperature on pyrolysates yield. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3469–3473. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.05.021>
- [121] Nowak M, & Szul M. (2016). Possibilities for application of alternative fuels in Poland. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 18(1), 33–44.
- [122] Nuamah, A., Malmgren, A., Riley, G., & Lester, E. (2012). Biomass Co-Firing. *Comprehensive Renewable Energy*, 5, 55–73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087872-0.00506-0>
- [123] Ohki, A., Sagayama, K., Tanamachi, S., Iwashita, A., Nakajima, T., & Takanashi, H. (2008). Release behavior of mercury during mild pyrolysis of coals and nitric acid-treated coals. *Powder Technology*, 180(1–2), 30–34. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2007.03.004>
- [124] Olson, E. S., Azenkeng, A., Laumb, J. D., Jensen, R. R., Benson, S. A., & Hoffmann, M. R. (2009). New developments in the theory and modeling of mercury oxidation and binding on activated carbons in flue gas. *Fuel Processing Technology*, 90(11), 1360–1363. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.08.006>
- [125] Ouda, O. K. M., Raza, S. A., Nizami, A. S., Rehan, M., Al-Waked, R., & Korres, N. E. (2016). Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 328–340. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.04.005>
- [126] Paige Wright, L., Zhang, L., & Marsik, F. J. (2016). Overview of mercury dry deposition, litterfall, and throughfall studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(21), 13399–13416. <https://doi.org/10.5194/ACP-16-13399-2016>
- [127] Pakuluk Anna. (2012). *Możliwości ograniczania emisji rtęci ze spalania węgla*. 369–375. <http://www.eko-dok.pl/2012/44.pdf>
- [128] Park, J. M. (2012). Paper and paperboard packaging. *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set*, 178–239. <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.178>
- [129] Pavlish, J. H., Hamre, L. L., & Zhuang, Y. (2010). Mercury control technologies for coal combustion and gasification systems. *Fuel*, 89(4), 838–847. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2009.05.021>
- [130] Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., & Benson, S. A. (2003). Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 82(2–3), 89–165. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00059-6)
- [131] Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., 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(13), 5951–5964. <https://doi.org/10.5194/ACP-10-5951-2010>

- [132] PN-EN ISO 21640:2021-10; „Stałe paliwa wtórne- Specyfikacje i klasy”.
- [133] Poskart, A., Skrzyniarz, M., Sajdak, M., Zajemska, M., & Skibiński, A. (2021). Management of Lignocellulosic Waste towards Energy Recovery by Pyrolysis in the Framework of Circular Economy Strategy. *Energies* 2021, Vol. 14, Page 5864, 14(18), 5864. <https://doi.org/10.3390/EN14185864>
- [134] Prokopowicz A. (2006). *Badania nad metodą oznaczania rtęci w wybranych elementach środowiska* [Praca Doktorska].
- [135] Qiao, Y., Xu, F., Xu, S., Yang, D., Wang, B., Ming, X., Hao, J., & Tian, Y. (2018). Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Typical Municipal Solid Waste Components and Their Mixture: Analytical TG-FTIR Study. *Energy and Fuels*, 32(10), 10801–10812. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B02571/ASSET/IMAGES/LARGE/EF-2018-025719_0006.JPEG
- [136] QingRu, W., ShuXiao, W., & YuJing, W. (2017). Projections of atmospheric mercury emission trends in China's nonferrous metals industry. *China Environmental Science*, 37(7), 2401–2413.
- [137] Rajca, P., Poskart, A., Chrubasik, M., Sajdak, M., Zajemska, M., Skibiński, A., & Korombel, A. (2020). Technological and economic aspect of Refuse Derived Fuel pyrolysis. *Renewable Energy*, 161, 482–494. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.07.104>
- [138] Rajca, P., & Zajemska, M. (2018). Ocena możliwości wykorzystania paliwa RDF na cele energetyczne. *Rynek Energii*, Nr 4.
- [139] Rezić, I. (2022). *Historical Textiles and Their Characterization*.
- [140] Rodríguez-Pérez, J., López-Antón, M. A., Díaz-Somoano, M., García, R., & Martínez-Tarazona, M. R. (2013). Regenerable sorbents for mercury capture in simulated coal combustion flue gas. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 869–877. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.06.026>
- [141] Rotter, V. S., Kost, T., Winkler, J., & Bilitewski, B. (2004). Material flow analysis of RDF-production processes. *Waste Management*, 24(10), 1005–1021. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2004.07.015>
- [142] *Ustawa o odpadach (2012) Rozdział 2. Hierarchia sposobów postępowania z odpadami* (Dostęp 16 marzec 2023), <https://lexlege.pl/ustawa-o-odpadach/rozdziel-2-hierarchia-sposobow-postepowania-z-odpadami/7561/>
- [143] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach*. (Dostęp 11 marzec 2023), <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20150001277>
- [144] Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Management*, 34(2), 411–420. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2013.11.003>
- [145] Sather, M. E., Mukerjee, S., Smith, L., Mathew, J., Jackson, C., & Flournoy, M. (2021). Gaseous Oxidized mercury dry deposition measurements in the Four Corners area, U.S.A., after large power plant mercury emission reductions. *Atmospheric Pollution Research*, 12(1), 148–158. <https://doi.org/10.1016/J.APR.2020.08.030>
- [146] Scarlat, N., Fahl, F., & Dallemand, J. F. (2019). Status and Opportunities for Energy Recovery from Municipal Solid Waste in Europe. *Waste and Biomass Valorization*, 10(9), 2425–2444. <https://doi.org/10.1007/S12649-018-0297-7/TABLES/5>

- [147] Schnell, M., Horst, T., & Quicker, P. (2020). Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. *Journal of Environmental Management*, 263, 110367. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110367>
- [148] Senior, C., & Johnson, S. A. (2005). Impact of Carbon-in-Ash on Mercury Removal across Particulate Control Devices in Coal-Fired Power Plants. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/EF049861>
- [149] Seńczuk W. (1999). *Toksykologia*. PZWL Wydawnictwo Lekarskie.
- [150] Siebielska, I. (2014). Comparison of changes in selected polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations during the composting and anaerobic digestion processes of municipal waste and sewage sludge mixtures. *Water Science and Technology*, 70(10), 1617–1624. <https://doi.org/10.2166/WST.2014.417>
- [151] Silpa Kaza, B., Shrikanth, S., & Chaudhary Kaza, S. (2021). *More Growth, Less Garbage*. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/35998>
- [152] Sipra, A. T., Gao, N., & Sarwar, H. (2018). Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Processing Technology*, 175, 131–147. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.02.012>
- [153] Sjostrom, S., Dillon, M., Donnelly, B., Bustard, J., Filippelli, G., Glesmann, R., Orscheln, T., Wahlert, S., Chang, R., & O’Palko, A. (2009). Influence of SO₃ on mercury removal with activated carbon: Full-scale results. *Fuel Processing Technology*, 90(11), 1419–1423. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2009.08.019>
- [154] Slama, H. Ben, Bouket, A. C., Pourhassan, Z., Alenezi, F. N., Silini, A., Cherif-Silini, H., Oszako, T., Luptakova, L., Golińska, P., & Belbahri, L. (2021). Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. *Applied Sciences 2021, Vol. 11, Page 6255*, 11(14), 6255. <https://doi.org/10.3390/APP11146255>
- [155] Smędowski Ł., & Skawińska A. (2017, marzec). *Parametry fizykochemiczne badanych paliw z odpadów*.
- [156] Sommerlad, R. E., Seeker, W. R., & Kilgroe, J. D. (1988). *Environmental characteristics of refuse: Derived fuel incineration technology*. <https://doi.org/10.2172/6391457>
- [157] Sorek A., Borecki M., & Ostrowska-Popielska P. (2012). Wybrane odpady tworzyw sztucznych jako źródła paliw alternatywnych w przemyśle metalurgicznym. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 64(4), 47–57.
- [158] Sotiropoulou, R. E. P., Serafidou, M., & Skodras, G. (2019). Thermal mercury removal from coals: Effect of pyrolysis conditions and kinetic analysis. *Fuel*, 238, 44–50. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.10.073>
- [159] Srivastava, V., Vaish, B., Singh, R. P., & Singh, P. (2020). An insight to municipal solid waste management of Varanasi city, India, and appraisal of vermicomposting as its efficient management approach. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(3), 1–23. <https://doi.org/10.1007/S10661-020-8135-3/TABLES/10>
- [160] PN-EN ISO 21656:2021-08.
- [161] *Statistics, Eurostat*. (Dostęp 7 marzec 2023), https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wasmun/default/table?lang=en
- [162] Stępień, P., Banik, C., Koziel, J. A., & Białowiec, A. (2019). Emission of volatile organic compounds from a carbonized refuse-derived fuel. *Przemysł Chemiczny, T. 98, nr 9(9)*, 103–105. <https://doi.org/10.15199/62.2019.9.21>

- [163] Streets, D. G., Horowitz, H. M., Lu, Z., Levin, L., Thackray, C. P., & Sunderland, E. M. (2019). Global and regional trends in mercury emissions and concentrations, 2010–2015. *Atmospheric Environment*, 201, 417–427. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2018.12.031>
- [164] Sun, Y., Tao, J., Chen, G., Yan, B., & Cheng, Z. (2020). Distribution of Hg during sewage sludge and municipal solid waste Co-pyrolysis: Influence of multiple factors. *Waste Management*, 107, 276–284. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2020.04.020>
- [165] Ściążko, M., & Nowak, W. (2017). Technologie zgazowania odpadów komunalnych. *Nowa Energia*.
- [166] Talalaj, I. A., & Walery, M. (2015). The effect of gender and age structure on municipal waste generation in Poland. *Waste Management*, 40, 3–8. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2015.03.020>
- [167] Tao, Z., Dai, S., & Chai, X. (2017). Mercury emission to the atmosphere from municipal solid waste landfills: A brief review. *Atmospheric Environment*, 170, 303–311. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2017.09.046>
- [168] *The Origin Of The Word „Mercury”*. (Dostęp 12 grudzień 2022), <https://www.sciencefriday.com/articles/the-origin-of-the-word-mercury/>
- [169] Tian, Z., Yang, Y., & Wang, L. (2020). An improved method for assessing environmental impacts caused by chemical pollutants: A case study in textiles production. <https://doi.org/10.1177/0748233720919662>, 36(4), 228–236.
- [170] Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., & Boardman, R. D. (2011). REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 7(5), 384–401. <https://doi.org/10.1089/IND.2011.7.384>
- [171] Turner, A., & Filella, M. (2021). Hazardous metal additives in plastics and their environmental impacts. *Environment International*, 156, 106622. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2021.106622>
- [172] UNEP. (2018). Technical Background Report to the Global Mercury Assessment 2018. *UNEP*.
- [173] Uruski, L., Gorecki, J., Macherzynski, M., Dziok, T., & Golas, J. (2015). The ability of Polish coals to release mercury in the process of thermal treatment. *Fuel Processing Technology*, 140, 12–20. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2015.08.005>
- [174] Ustawa o ratyfikacji Konwencji z Minamaty w sprawie rtęci, sporządzonej w Kumato dnia 10 października 2013 roku. (Dostęp 27 luty 2023), <https://orka.sejm.gov.pl/Druki9ka.nsf/0/D560A0DCFD2DE5CAC12586C700255D54/%24File/1127.pdf>
- [175] Velis, C. A., Longhurst, P. J., Drew, G. H., Smith, R., & Pollard, S. J. T. (2011). Production and Quality Assurance of Solid Recovered Fuels Using Mechanical—Biological Treatment (MBT) of Waste: A Comprehensive Assessment. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380802586980>, 40(12), 979–1105. <https://doi.org/10.1080/10643380802586980>
- [176] Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Kumar Mallick, T. (2021). A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. *The Chemical Record*, 21(7), 1570–1610. <https://doi.org/10.1002/TCR.202000153>
- [177] Wandrasz W.W., & Wandrasz A.J. (2006). *Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych*. Seidel-Przywecki Sp. z o.o.

- [178] Wang, F., Wang, S., Zhang, L., Yang, H., Gao, W., Wu, Q., & Hao, J. (2016). Mercury mass flow in iron and steel production process and its implications for mercury emission control. *Journal of Environmental Sciences*, 43, 293–301. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2015.07.019>
- [179] Wang, F., Wang, S., Zhang, L., Yang, H., Wu, Q., & Hao, J. (2016). Characteristics of mercury cycling in the cement production process. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 27–35. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.09.042>
- [180] Wang, K., Munson, K. M., Armstrong, D. A., Macdonald, R. W., & Wang, F. (2020). Determining seawater mercury methylation and demethylation rates by the seawater incubation approach: A critique. *Marine Chemistry*, 219, 103753. <https://doi.org/10.1016/J.MARCHEM.2020.103753>
- [181] Wang, M., Keener, T. C., & Khang, S. J. (2000). The effect of coal volatility on mercury removal from bituminous coal during mild pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 67(2), 147–161. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00098-9)
- [182] KOBIZE (2023), Warszawa. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, The National Centre for Emissions Management, *Submission under the UN ECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution and the DIRECTIVE (EU) 2016/2284*.
- [183] Wasielewski, R., & Bałazińska, M. (2018). Energy recovery from waste in the aspect of qualifications of electricity and heat as coming from renewable energy sources and to participate in the emissions trading system. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, 21(1), 129–142. <https://epj.min-pan.krakow.pl/Energy-recovery-from-waste-in-the-aspect-of-qualifications-nof-electricity-and-heat,96203,0,2.html>
- [184] Wasielewski, R., & Nowak, M. (2019). Alternative fuel market in Poland. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, 22(1), 81–96. <https://doi.org/10.33223/EPJ/104709>
- [185] Wasilewski, R., Stelmach, S., & Sobolewski, A. (2011). Wytwarzanie i wykorzystywanie stałych paliw wtórnych. *Chemik*, Vol. 65(nr 6), 572–579. www.cen.eu.
- [186] Waszczyłko-Miłkowska B, & Kamińska-Borak J. (2021). *TERMICZNE PRZEKSZTAŁCANIE ODPADÓW KOMUNALNYCH W POLSCE W ROKU 2020-DANE BDO*.
- [187] Weber, K., Quicker, P., Hanewinkel, J., & Flamme, S. (2020). Status of waste-to-energy in Germany, Part I - Waste treatment facilities. *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 38(1_suppl), 23–44. <https://doi.org/10.1177/0734242X19894632>
- [188] Weber, R., & Kuch, B. (2003). Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated–chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International*, 29(6), 699–710. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00118-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00118-1)
- [189] What a Waste Global Database | Data Catalog. *Bank Światowy*. (Dostęp 6 marzec 2023), <https://datacatalog.worldbank.org/search/dataset/0039597>
- [190] Wichliński, M., Kobyłecki, R., & Bis, Z. (2012). Przegląd metod ograniczenia emisji rtęci w elektrowniach podczas spalania paliw stałych. *Polityka Energetyczna*, 15(z. 4), 151–160.
- [191] Wojdyga, K., Chorzelski, M., & Rozycka-Wronska, E. (2014). Emission of pollutants in flue gases from Polish district heating sources. *Journal of Cleaner Production*, 75, 157–165. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.03.069>
- [192] World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1991). *Inorganic mercury / published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization ; first*

- draft prepared by L. Friberg. World Health Organization. <https://iris.who.int/handle/10665/40626>
- [193] Wu, B., Peterson, T. W., Shadman, F., Senior, C. L., Morency, J. R., Huggins, F. E., & Huffman, G. P. (2000). Interactions between vapor-phase mercury compounds and coal char in synthetic flue gas. *Fuel Processing Technology*, 63(2–3), 93–107. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00091-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00091-0)
 - [194] Wu, L., Jiang, X., Lv, G., Li, X., & Yan, J. (2020). Interactive effect of the sorted components of solid recovered fuel manufactured from municipal solid waste by thermogravimetric and kinetic analysis. *Waste Management*, 102, 270–280. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2019.10.054>
 - [195] Wu, Q., Wang, S., Yang, M., Su, H., Li, G., Tang, Y., & Hao, J. (2018). Mercury flows in large-scale gold production and implications for Hg pollution control. *Journal of Environmental Sciences*, 68, 91–99. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2017.03.029>
 - [196] Xu, H., Qu, Z., Huang, W., Mei, J., Chen, W., Zhao, S., & Yan, N. (2015). Regenerable Ag/graphene sorbent for elemental mercury capture at ambient temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 476, 83–89. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2015.03.027>
 - [197] Xu, W., Wang, H., Zhu, T., Kuang, J., & Jing, P. (2013). Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash. *Journal of Environmental Sciences*, 25(2), 393–398. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60065-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60065-5)
 - [198] Xu, Z., Lu, G., & Chan, O. Y. (2004). Fundamental Study on Mercury Release Characteristics during Thermal Upgrading of an Alberta Sub-bituminous Coal. *Energy and Fuels*, 18(6), 1855–1861. <https://doi.org/10.1021/EF049870I>
 - [199] Xue M., Wang S., & Huang C. (2010). Determination of heavy metals(Pb,Cd,Cr and Hg) in printed paper as food packaging materials and analysis of their sources. *CIESC Journal*.
 - [200] Yudovich, Y. E., & Ketris, M. P. (2005). Mercury in coal: a review Part 2. Coal use and environmental problems. *International Journal of Coal Geology*, 62(3), 135–165. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2004.11.003>
 - [201] Zdonek, B., & Szypuła, I. (2010). Zmniejszanie emisji CO₂ w procesie elektrostalowniczym poprzez stosowanie alternatywnych materiałów nawęglających we wsadzie. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, T. 62, nr 1, 207–212.
 - [202] Zespół Ekspertów firmy CE2 Centrum Edukacji M. Dziewa, E. T.-S. Sp. J. ul. Powstania Styczniowego 95E/2, 20-706 Ł. pod kierownictwem Prof. dr. hab. inż. J. Z. (2012). *Analiza obiegu rtęci w instalacjach energetycznego spalania paliw w PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A., (Część II)* (praca niepublikowana).
 - [203] Zhang, C., Chen, G., Yang, T., Lu, G., Mak, C., Kelly, D., & Xu, Z. (2007). An Investigation on Mercury Association in an Alberta Sub-bituminous Coal†. *Energy and Fuels*, 21(2), 485–490. <https://doi.org/10.1021/EF060412E>
 - [204] Zhao, S., Pudasainee, D., Duan, Y., Gupta, R., Liu, M., & Lu, J. (2019). A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 73, 26–64. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2019.02.001>
 - [205] Zulaikhah, S. T., Wahyuwibowo, J., & Pratama, A. A. (2020). Mercury and its effect on human health: A review of the literature. *International Journal of Public Health Science*, 9(2), 103–114. <https://doi.org/10.11591/IJPHS.V9I2.20416>

- [206] Żmuda Robert. (2016, październik). Wpływ instalacji do ograniczania emisji rtęci w spalinach na jakość UPS. *Materiały konferencyjne z konferencji pt. „Popioły z energetyki”*.

Załączniki

Uzyskane wyniki analiz zamieszczono w załącznikach:

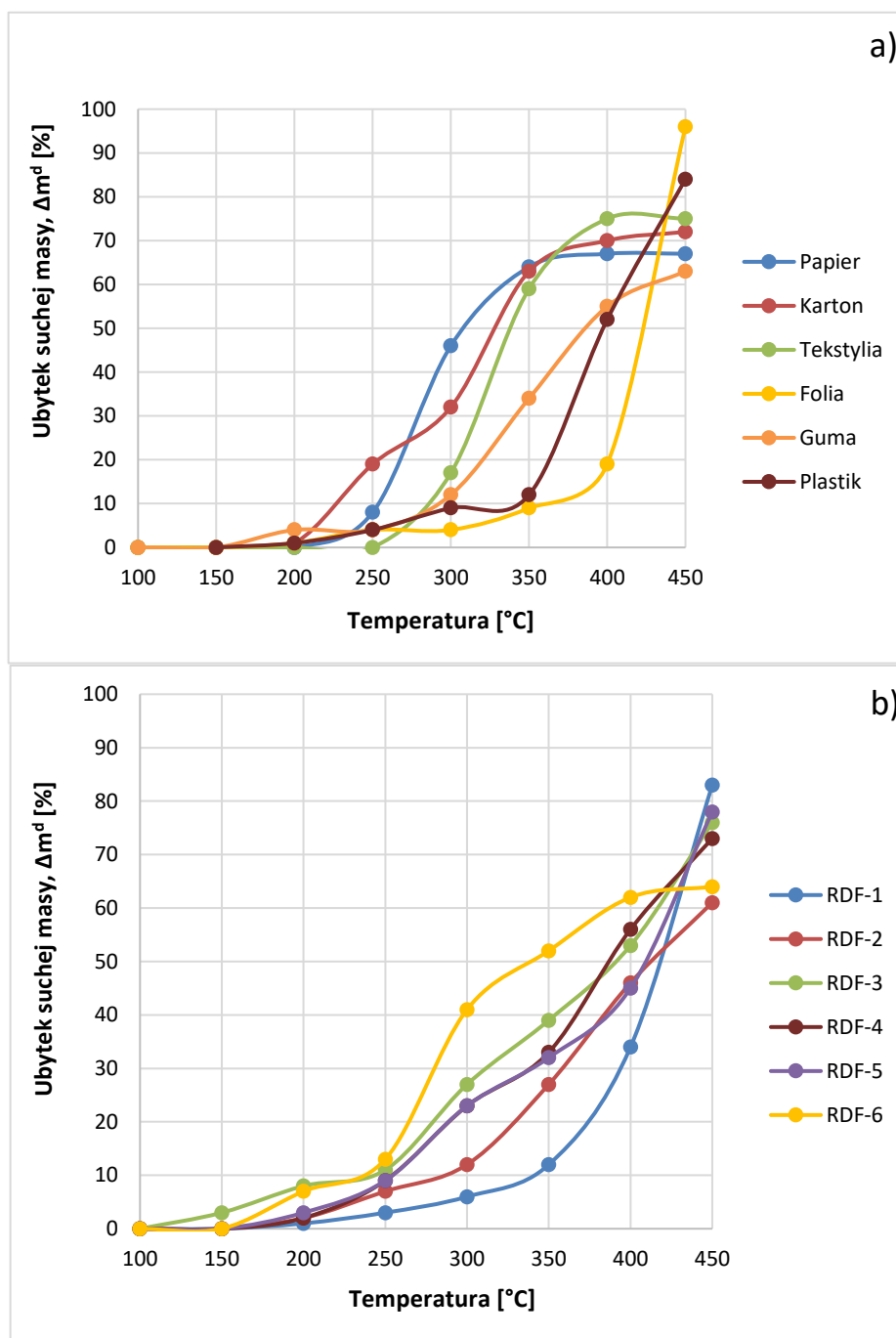
Załącznik nr 1 – ubytek suchej masy w procesie niskotemperaturowej pirolizy

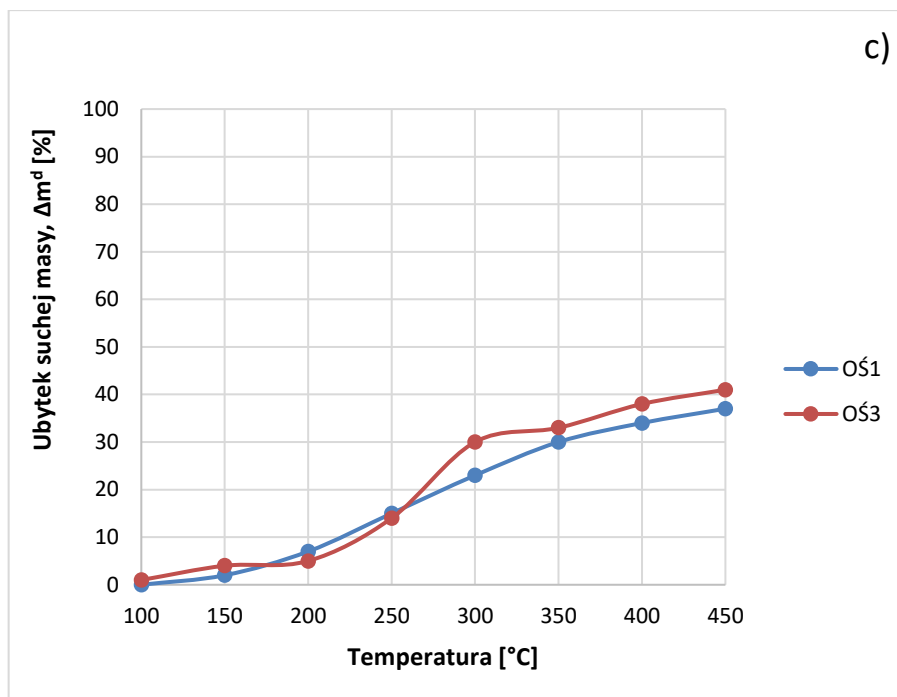
Załącznik nr 2 – charakterystyka badanych próbek odpadów

Załącznik nr 3 – charakterystyka karbonizatów wytworzonych z wybranych próbek odpadów

Załącznik nr 4 – zawartość pierwiastków ekotoksycznych w próbkach odpadów i ich karbonizatach

ZAŁĄCZNIK NR 1 – UBYTEK SUCHEJ MASY W PROCESIE NISKOTEMPERATUROWEJ PIROLIZY





Rys. Z1. Ubytek suchej masy w zależności od temperatury procesu niskotemperaturowej pirolizy dla a) analizowanych rodzajów odpadów, b) RDF, c) osadów ściekowych

ZAŁĄCZNIK NR 2 – CHARAKTERYSTYKA BADANYCH PRÓBEK ODPADÓW
Tabela Z2. Charakterystyka badanych próbek odpadów.

Lp.	Ozn.	W ^a [%]	A ^a [%]	V ^a [%]	Q _s ^a [kJ/kg]	Q _i ^a [kJ/kg]	C ^a [%]	H ^a [%]	S _t ^a [%]	Hg _t ^a [μg/kg]	Cl ^a [%]	wskaźnik Hg _{cal} [μg/MJ]	wskaźnik S _{cal} [g/MJ]
1	K1	5,2	8,3		15727	14415	39,4	5,43	0,06	62		4,3	0,04
2	K2	6,7	15,7	71,32	15756	14066	39,5	6,99	0,11	18	0,13	1,3	0,08
3	K3	6,4	8,5		15415	13830	39,7	6,54	0,10	78		5,6	0,07
4	K4	4,6	8,2		15258	13739	39,4	6,45	0,03	42		3,1	0,02
5	P1	6,0	19,1	72,20	13573	12034	36,5	6,38	0,10	7	0,23	0,6	0,08
6	P2	5,0	9,8		13561	12116	36,6	6,06	0,02	28		2,3	0,02
7	P3	6,8	4,2		17712	15861	44,7	7,72	0,06	34		2,1	0,04
8	P4	4,4	26,8		11997	10895	31,1	4,56	0,05	56		5,1	0,05
9	P5	6,3	0,6		16450	14501	41,9	8,23	0,01	32		2,2	0,01
10	T1	2,6	0,9		20074	18900	51,3	5,09	0,09	8		0,4	0,05
11	T2	3,6	0,9	82,99	22147	20217	53,4	8,44	0,25	16	0,19	0,8	0,12
12	T3	1,0	0,4	89,35	22678	21804	60,8	3,89	0,11	8	0,11	0,4	0,05
13	T4	3,4	0,6	88,76	17108	15357	43,2	7,64	0,10	3	0,06	0,2	0,07
14	T5	7,6	0,3	78,11	21382	20068	46,0	5,17	3,20	11	0,05	0,5	1,59
15	TS1	1,7	11,1		37321	34764	70,5	11,52	0,05	53		1,5	0,02
16	TS2	0,3	3,2	96,96	41963	39078	81,5	13,18	0,28	5	0,81	0,1	0,07
17	TS3	1,2	4,5	92,40	38217	35422	77,3	12,67	0,27	5	3,78	0,1	0,08
18	G1	1,4	8,1		35566	33847	79,3	7,72	1,73	26		0,8	0,51
19	G2	1,4	7,5	64,24	35519	33338	80,0	9,83	1,70	63	0,13	1,9	0,51
20	KG1	0,6	23,0		25645	25202	72,5	1,96	3,13	36		1,4	1,24
21	KG2	1,2	20,4		27693	27387	77,8	1,27	2,70	33		1,2	0,99
22	KG3	1,1	21,3		27693	26042	77,8	1,27	2,87	23		0,9	1,1

Lp.	Ozn.	W ^a [%]	A ^a [%]	V ^a [%]	Q _s ^a [kJ/kg]	Q _i ^a [kJ/kg]	C ^a [%]	H ^a [%]	S _t ^a [%]	Hg _t ^a [μg/kg]	Cl ^a [%]	wskaźnik Hg _{cal} [μg/MJ]	wskaźnik S _{cal} [g/MJ]
23	RDF1	1,1	11,0	87,66	36500	33548	71,4	13,40	0,07	56		1,7	0,02
24	RDF2	2,9	16,7	50,68	25626	23713	56,0	8,44	0,64	764	1,76	32,2	0,27
25	RDF3	2,5	12,0	78,41	25708	24078	52,8	7,19	0,16	849		35,3	0,07
26	RDF4	3,1	19,6	75,14	19456	18022	47,6	6,22	0,32	89	1,39	4,9	0,18
27	RDF5	1,9	11,7	78,50	28798	26916	59,2	8,41	0,11	686		25,5	0,04
28	RDF6	3,3	21,8	62,84	18099	16622	40,5	6,39	0,25	45	0,65	2,7	0,15
29	RDF7	2,0	7,7		32797	30581	64,6	9,93	0,05	62		2,0	0,02
30	OŚ1	9,6	42,7		12141	11192	27,1	4,04	1,53	1029		92,0	1,36
31	OŚ2	10,6	34,6		12862	11704	45,7	4,12	0,96	524		44,8	0,82
32	OŚ3	10,6	30,3	50,95	13595	12284	30,6	4,82	1,14	462	0,19	37,6	0,93
33	OŚ4	8,6	40,0	45,04	12554	11591	27,7	3,45	1,53	521		44,9	1,32

ZAŁĄCZNIK NR 3 – CHARAKTERYSTYKA KARBONIZATÓW WYTWORZONYCH Z WYBRANYCH PRÓBEK ODPADÓW

Tabela Z3. Charakterystyka karbonizatów wytworzonych z wybranych próbek odpadów.

Lp.	Ozn.	W ^a [%]	A ^a [%]	V ^a [%]	Q _s ^a [kJ/kg]	Q _i ^a [kJ/kg]	C ^a [%]	H ^a [%]	S _t ^a [%]	Hg _t ^a [μg/kg]	Cl ^a [%]	wskaźnik Hg _{cal} [μg/MJ]	wskaźnik S _{cal} [g/MJ]
1	P1	2,3	40,0	52,52	12889	12225	38,8	2,78	0,04	1	0,06	0,1	0,04
2	K2	2,5	29,1	54,47	17386	16458	44,4	3,97	0,07	5	0,07	0,3	0,04
3	T2	2,2	1,1	71,58	24830	23429	63,8	6,17	0,16	1	0,03	0,0	0,07
4	TS2	0,8	3,3	88,70	40428	37939	75,6	11,25	0,04	1	0,13	0,0	0,01
5	TS3	0,2	5,0	78,42	33865	31356	68,4	11,27	0,04	4	0,56	0,1	0,01
6	G2	0,7	8,6	60,88	35442	33698	79,0	7,91	1,50	11	0,05	0,3	0,44
7	RDF2	1,1	38,6	53,33	23151	21722	51,7	6,42	0,49	23	1,21	1,1	0,22
8	OŚ3	2,5	44,0	37,82	14827	14029	35,0	3,37	0,96	46	0,12	3,3	0,68

ZAŁĄCZNIK NR 4 – ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW EKOTOKSYCZNYCH W PRÓBKACH ODPADÓW I ICH KARBONIZATACH

Tabela Z4.1. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w próbkach surowych odpadów.

Lp.	Ozn.	Cu ^d [mg/kg]	Pb ^d [mg/kg]	Ni ^d [mg/kg]	Cr ^d [mg/kg]	Cd ^d [mg/kg]	Co ^d [mg/kg]	As ^d [mg/kg]	Mn ^d [mg/kg]	V ^d [mg/kg]	Sb ^d [mg/kg]	Tl ^d [mg/kg]
1	P1	22,3	14,5	2,01	4,58	0,06	<1,0	<1,0	16,4	1,52	1,32	<1,0
2	K2	25,5	21,4	2,72	6,3	0,121	0,92	<1,0	21,3	2,6	1,02	<1,0
3	T2	19,3	6,76	1,05	1,47	<0,06	2,48	<1,0	3,72	1,0	58,8	<1,0
4	TS2	29,3	22,5	1,69	10,5	0,77	1,31	<1,0	2,85	1,0	1,5	<1,0
5	TS3	11,7	9,92	1,76	6,26	0,192	<1,0	<1,0	4,75	1,0	32,4	<1,0
6	G2	47,8	18,6	3,54	6,13	0,649	62,6	<1,0	8,00	1,46	4,51	<1,0
7	RDF2	629	255	86,3	218	1,39	14	2,31	209	11,6	292	<1,0
8	OŚ3	256	36,1	29,6	63	1,33	9,3	2,79	242	12,8	2,68	<1,0

Tabela Z4.2. Zawartość pierwiastków ekotoksycznych w karbonizatach otrzymanych w procesie niskotemperaturowej pirolizy w temperaturze 300 °C.

Lp.	Ozn.	Cu ^d [mg/kg]	Pb ^d [mg/kg]	Ni ^d [mg/kg]	Cr ^d [mg/kg]	Cd ^d [mg/kg]	Co ^d [mg/kg]	As ^d [mg/kg]	Mn ^d [mg/kg]	V ^d [mg/kg]	Sb ^d [mg/kg]	Tl ^d [mg/kg]
1	P1	44,2	33,8	3,94	12,7	0,084	1,06	<1,0	33,9	4,37	3,15	<1,0
2	K2	48,6	37,9	26,3	16,6	0,156	1,81	<1,0	41,4	5,87	2,29	<1,0
3	T2	32,2	8,77	2,00	1,86	<0,06	4,03	<1,0	5,53	1,34	82,7	<1,0
4	TS2	32,3	48,5	3,3	35,2	1,1	3,7	<1,0	5,9	2,0	4,8	<1,0
5	TS3	18,6	41,7	3,9	26,5	1,1	0,9	<1,0	6,8	1,2	32,5	<1,0
6	G2	80,9	25,3	4,83	7,63	0,751	61,4	<1,0	13,8	2,6	20,2	<1,0
7	RDF2	740	309	127	301	2,49	2,82	2,09	167	11,3	133	<1,0
8	OŚ3	412	52,4	38,4	95,7	1,85	14,8	2,73	342	19,9	6,01	<1,0