



Instytut Gospodarki
Surowcami Mineralnymi
i Energią
Polskiej Akademii Nauk

Zakład Geoinżynierii i Inżynierii Środowiska
Pracownia Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska

Rozprawa doktorska

**BADANIA PROCESÓW USUWANIA RTĘCI ZE SPALIN
Z WYKORZYSTANIEM GLINOKRZEMIANOWYCH
SORBENTÓW OTRZYMYWANYCH Z POPIOŁÓW
LOTNYCH**

Piotr Kunecki

Promotor: dr hab. inż. Magdalena Wdowin prof. instytutu

Promotor Pomocniczy: dr inż. Emil Hanc

Kraków 2021

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju – Lider /384/L-6/14/NCBR/2015 pt.: "Zastosowanie energetycznych surowców odpadowych do wychwytywania gazowych form rtęci ze spalin" oraz w ramach działalności statutowej Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.

Podziękowania

W pierwszej kolejności dziękuję mojej promotor Magdalenie Wdowin za możliwość współpracy oraz za zaproponowanie tematu badań niniejszej pracy. Dziękuję również za zaangażowanie i pomoc we wszystkich etapach tworzenia pracy doktorskiej.

Podziękowania dla promotora pomocniczego – Emila Hanca za wsparcie merytoryczne i pomoc w końcowych etapach tworzenia pracy.

Zespołowi Pracowni Geochemii Stosowanej i Inżynierii Środowiska, a w szczególności Dorocie Czarnej-Juszkiewicz, dziękuję za merytoryczne wsparcie podczas tworzenia tej pracy.

Dziękuję pracownikom Katedry Mineralogii i Petrografii WGGIOŚ AGH, a w szczególności profesorowi Maciejowi Maneckiemu, za wprowadzenie w fascynujący świat mineralogii i geochemii stosowanej i w konsekwencji obudzenie we mnie naukowej pasji, ciekawości, ambicji oraz pierwszą szansę, dzięki której jestem na obecnym etapie pracy naukowej.

Dziękuję pracownikom Wydziału Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej, a w szczególności Wojciechowi Franusowi oraz Rafałowi Pankowi, pod których okiem zacząłem zgłębiać „świat mikro- i mezoporowaty” oraz nabierałem doświadczenia w praktycznym wykorzystaniu nowoczesnych technik analizy instrumentalnej.

Serdecznie dziękuję mojej Rodzinie za nieustającą wiarę, cierpliwość, wsparcie psychiczne i dobre słowo w ciężkich dla mnie chwilach, których podczas tworzenia tej pracy nie brakowało – bez Was tej pracy prawdopodobnie by nie było.

Piotr Kunecki

SPIS TREŚCI

Wykaz użytych skrótów, symboli i oznaczeń	1
Streszczenie	2
Wstęp	5
Cele pracy	10
Zakres prac i badań.....	11
Hipotezy badawcze.....	14
CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	15
1. Rtęć i jej właściwości	15
1.1. Podstawowa charakterystyka fizykochemiczna.....	15
1.2. Toksyczność rtęci	18
1.3. Emisja rtęci	20
2. Regulacje prawne względem rtęci	23
2.1. Konwencja z Minamaty w sprawie rtęci.....	23
2.2. Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) – BREF/BAT	23
3. Energetyka konwencjonalna jako jeden z głównych emitorów rtęci – ogólna charakterystyka węgla.....	25
3.1. Rtęć w węglu kamiennym.....	25
3.2. Rtęć w węglu brunatnym	26
4. Specjacje i formy rtęci występujące w sektorze energetycznym	28
4.1. Formy rtęci w węglach.....	28
4.2. Specjacje rtęci w spalinach	28
4.2.1. Rtęć elementarna – Hg ⁰	29
4.2.2. Rtęć utleniona – Hg ²⁺	29
4.2.3. Rtęć związana z cząsteczkami stałymi – Hg ^p	30

5. Przegląd najnowszych rozwiązań w zakresie wytwarzania sorbentów zdolnych do usuwania Hg ⁰ ze strumienia gazu.....	31
5.1. Węgle aktywne	31
5.2. Biokarbonizaty.....	35
5.3. Struktury metalo-organiczne – MOFs	39
5.4. „Inne przykłady sorbentów”	41
6. Zastosowanie surowców odpadowych z sektora energetycznego jako substratów w syntezie potencjalnych sorbentów do wychwytywania gazowych form rtęci w strumieniu gazu nośnego	44
6.1. Uboczne produkty spalania węgla.....	44
6.2. Popioły lotne – ogólna charakterystyka i właściwości fizykochemiczne.....	46
6.2.1. Klasyfikacje popiołów lotnych	47
6.2.2. Właściwości popiołów lotnych	49
6.2.3. Skala problemu składowania popiołów lotnych	50
6.2.4. Kierunki zagospodarowania.....	51
6.3. Zeolity – ogólna charakterystyka.....	54
6.3.1. Podstawowe jednostki budujące zeolity	54
6.3.2. Klasyfikacja zeolitów ze względu na stosunek Si/Al	59
6.3.3. Wybrane właściwości zeolitów oraz możliwości ich zastosowań.....	61
6.3.4. Charakterystyka krystalograficzna syntezowanych struktur zeolitowych ..	66
Zeolit X – ogólna charakterystyka krystalograficzna	66
Zeolit A – ogólna charakterystyka krystalograficzna	67
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	70
7. Metodyka.....	70
7.1. Metodyka syntez	70
7.1.1. Synteza zeolitu X (typ FAU).....	70
7.1.2. Synteza zeolitu A (typ LTA).....	71

7.2. Jakościowa, ilościowa analiza składu chemicznego – rentgenowska, spektroskopia fluorescencyjna – XRF	74
7.3. Analiza strukturalna – dyfraktometria rentgenowska, metoda proszkowa – XRD .	75
7.4. Analiza morfologii – skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM.....	75
7.5. Analiza stężenia rtęci całkowitej w sorbentach	76
7.6. Badania wychwytywania Hg ⁰ ze strumienia obojętnego gazu nośnego – SBPR-1	76
7.6.1. Opis instalacji SBPR-1.....	76
7.6.2. Warunki prowadzenia eksperymentów	81
7.6.3. Efektywność usuwania Hg ⁰ przez badane sorbenty.....	82
7.7. Badania wychwytywania Hg ⁰ ze strumienia gazu nośnego ze spalinami	86
7.7.1. Opis instalacji.....	86
7.7.2. Preparatyka badanego materiału	88
7.7.3. Warunki prowadzenia eksperymentów:.....	89
8. Wyniki	91
8.1. Charakterystyka popiołów lotnych użytych do syntez	91
8.1.1. Analizy chemiczne popiołów lotnych.....	91
8.1.2. Analizy mineralogiczne popiołów lotnych	93
8.2. Charakterystyka wyjściowych faz zeolitowych.....	95
8.2.1. Analizy chemiczne zeolitów wyjściowych	95
8.2.2. Analizy mineralogiczne zeolitów wyjściowych.....	98
8.3. Charakterystyka zmodyfikowanych materiałów zeolitowych.....	102
8.3.1. Analizy chemiczne zmodyfikowanych materiałów zeolitowych.....	102
8.3.2. Analizy mineralogiczne zmodyfikowanych materiałów zeolitowych.	108
8.4. Wyniki badań wychwytywania Hg ⁰	121
8.4.1. SBPR-1 Wyniki testów usuwania Hg ⁰ ze strumienia obojętnego gazu nośnego (Ar).....	121
8.5. Wyniki badań wychwytywania różnych specjacji rtęci z gazu nośnego wzbogaconego w spalinę.....	131

8.5.1. Wyniki testów usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego ze spalinami.....	131
9. Podsumowanie i wnioski	141
Literatura:	147
Spis rysunków.....	167
Spis tabel.....	170
Spis załączników	172

Wykaz użytych skrótów, symboli i oznaczeń

Skrót, symbol, oznaczenia	wyjaśnienie
Hg	Rtęć
US EPA	United States Environmental Protection Agency
Z	Liczba atomowa
U	Unit (masa atomowa)
rpm	Revolutions per minute (obroty na minutę)
ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych
EEA	European Environmental Agency (Europejska Agencja Środowiska)
UNEP	United Nations Environmental Programme (Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych)
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju)
ICDD	The International Centre for Diffraction Data (Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych)
OZE	Odnawialne źródła energii
UE	Unia Europejska
GZW	Górnośląskie Zagłębie Węglowe
LZW	Lubelskie Zagłębie Węglowe
DZW	Dolnośląskie Zagłębie Węglowe
GUS	Główny Urząd Statystyczny
SRK	Spółka Restrukturyzacji Kopalń
UPS	Uboczne Produkty Spalania
KOBiZE	Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami
IED	Dyrektywa ws. Emisji Przemysłowych (The Industrial Emissions Directive)
BAT	Best Available Techniques
AMAP	Arctic Monitoring and Assessment
SNAP	Wybrana nomenklatura dotycząca zanieczyszczenia powietrza (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution)
PIG	Państwowy Instytut Geologiczny
r/r	Stosunek rok do roku
k (popiół lotny)	Popiół lotny krzemianowy wg normy BN-79/6722-09
g (popiół lotny)	Popiół lotny glinowy wg normy BN-79/6722-09
w (popiół lotny)	Popiół lotny wapniowy wg normy BN-79/6722-09
F (popiół lotny)	Klasa popiołu lotnego wg normy ASTM C 618-89

C (popiół lotny)	Klasa popiołu lotnego wg normy ASTM C 618-89
PBU	Primary Building Unit (jednostka pierwszego rzędu budująca zeolity)
SBU	Secondary Building Unit (jednostka drugiego rzędu budująca zeolity)
CBU	Composite Building Unit (jednostka trzeciego rzędu budująca zeolity)
Atom T	Atomy Si ⁴⁺ oraz Al ³⁺ znajdujące się w centrum jednostki PBU
T-O-T	Symbol wiązania chemicznego tlenu z dwoma atomami T
IA	Pierwsza grupa układu okresowego pierwiastków
d6r	Double-six-ring (podwójny pierścień sześcioczłonowy) – jednostka SBU
IIA	Druga grupa układu okresowego pierwiastków
XRD	X-Ray Diffraction (Dyfraktometria rentgenowska)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Skaningowa mikroskopia elektronowa)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska)
XPS	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X
Hg-TPD	Mercury temperature-programmed desorption
PVA	Poli(alkohol winylowy)
THPC	Chlorek tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfoniowy
FAU	Grupa struktur zeolitów analogicznych do Faujazytu
LTA	Grupa struktur zeolitów analogicznych do Linde Type A

Streszczenie

Antropogeniczna emisja rtęci od lat stanowi znaczące zagrożenie dla środowiska. Pomimo, iż problem ten jest coraz lepiej poznany, a dzięki nowym regulacjom prawnym podejmowane są kolejne kroki mające na celu zmniejszenie emisji, wciąż poszukiwane są nowe rozwiązania mające na celu jej ograniczenie. Przemysł energetyczny bazujący na procesach spalania paliw kopalnych, głównie węgla, jest jednym z największych emitorów rtęci. Równocześnie dostarcza on materiałów w postaci ubocznych produktów spalania – popiołów lotnych. Ich specyficzne właściwości, takie jak drobne uziarnienie czy podwyższona zawartość metali ciężkich, powodują, że ich składowanie jest uciążliwe i stanowi problem środowiskowy. Dodatkowo, składowanie wiąże się z koniecznością uiszczenia opłaty środowiskowej,

co bezpośrednio przekłada się na koszt energii i ciepła. Dlatego też wciąż poszukiwane są nowe kierunki ich zagospodarowania. Ze względu na pewne podobieństwo składu chemicznego do skał naturalnych (tufów i tufitów), z których w przyrodzie formują się złoża zeolitów, zaproponowano wykorzystanie popiołów lotnych w produkcji zeolitów syntetycznych. Możliwość przeprowadzenia takiego procesu, czy to metodą jednostopniowej syntezy hydrotermalnej czy też dwustopniowej procedury z wykorzystaniem fuzji termicznej i właściwej syntezy hydrotermalnej w alkalicznym środowisku, jest wciąż stosunkowo nowym kierunkiem zagospodarowania tego typu odpadów.

W niniejszej pracy do syntezy zeolitów wybrano dwa rodzaje popiołów lotnych. Pierwszy był produktem energetycznego spalania węgla kamiennego, natomiast drugi - brunatnego. W oparciu o amerykańską normę ASTM C 618-89, która jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w literaturze anglosaskiej, stwierdzono, że badane popioły lotne przynależą odpowiednio do klasy F i C. Obydwa ich rodzaje zostały wykorzystane jako główne substraty w syntezie zeolitów X (typ FAU) oraz A (typ LTA).

Manipulując szeregiem zmiennych procesu syntezy opracowano nową procedurę konwersji popiołów lotnych klasy F i C w zeolity X i A oraz ich aktywowane formy. Zaproponowana w tej pracy metodyka syntez w skali laboratoryjnej umożliwiła w części przypadków konwersję tych odpadów w materiały zeolitowe X i A o charakterze monomineralnym oraz wysokim stopniu krystaliczności. Istotne jest uzyskanie wysokiego stopnia konwersji popiołów lotnych w fazy zeolitowe. Stosunek jakości uzyskanych materiałów zeolitycznych do czasu fuzji, a następnie właściwej syntezy hydrotermalnej, był relatywnie wysoki, co stanowiło ważny aspekt poznawczy prowadzonych prac. Opracowanie nowych procedur syntezy tworzy perspektywę redukcji ilości materiałów odpadowych, ale też opracowania wydajnych i ekonomicznych systemów technologicznych do produkcji zeolitów. Oryginalność zastosowanej metody polega na równoczesnej syntezie i aktywacji materiałów zeolitycznych. Pozwoliło to na wyeliminowanie dodatkowego etapu modyfikacji, co wpływa na oszczędność czasu, energii czy wody, powodując znaczne obniżenie kosztów otrzymania sorbentów.

W ramach prowadzonych prac poza opracowaniem procedur otrzymywania aktywowanych materiałów zeolitycznych zaprojektowano i zbudowano prototypową instalację pomiarową do badań efektywności usuwania Hg^0 przez sorbenty stałe ze strumienia gazu obojętnego (argon). Instalacja powstała w ramach współpracy z firmą Optister – Zaawansowana Automatyka.

Wykorzystując prototypową instalację SBPR-1 (System Badawczy Par Ręci) przeprowadzono szereg testów sorbentów otrzymanych w ramach niniejszej pracy. Obydwa materiały wyjściowe – popioły lotne, wykazały zdolności sorpcyjne względem rtęci. Również wszystkie próbki aktywowane srebrem wykazały obiecujące właściwości względem usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego. Wśród otrzymanych materiałów, w trakcie eksperymentu usuwania Hg^0 , najwyższy wynik rzeczywistej masy usuniętej rtęci wykazały próbki zeolitu X uzyskanego z popiołu lotnego klasy F i aktywowanego pośrednią i największą dawką srebra. Surowe zeolity X i A uzyskane z obydwu popiołów lotnych, a także próbki aktywowane żelazem nie wykazały zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 – obserwowano niemal natychmiastowe przebicie złoża. Materiał referencyjny, służący w pracy do celów porównawczych, stanowił komercyjny węgiel aktywny WAD Hg 4S, dedykowany do procesów usuwania rtęci elementarnej z gazów.

Wytypowane próbki poddano następnie testom usuwania gazowych form rtęci na prototypowej instalacji wytwarzającej środowisko spalin. W tym przypadku wszystkie próbki poddane testom wykazały przynajmniej częściową zdolność do usuwania gazowych form rtęci ze strumienia gazu nośnego. Najwyższy wynik rzeczywistej masy efektywnie usuniętych gazowych form rtęci zaobserwowano dla próbki zeolitu X uzyskanego z popiołu lotnego klasy C i aktywowanego najwyższą dawką azotanu srebra.

Wstęp

W ciągu ostatnich lat zanieczyszczenie środowiska rtęcią pochodzącą ze źródeł antropogenicznych stało się jednym z kluczowych zagadnień w dziedzinie ochrony środowiska. Ograniczony stan wiedzy w zakresie właściwości rtęci oraz jej związków powodował, że przez lata nie przywiązywano należytej wagi do antropogenicznych emisji tego pierwiastka do środowiska naturalnego. Nie była ona traktowana w kategoriach zagrożenia toksykologicznego czy ekologicznego. Zwiększenie zainteresowania jej toksycznością pojawiło się dopiero po katastrofie ekologicznej w zatoce Minamata w Japonii. W latach 1953 – 1968 wody zatoki zanieczyszczono dużymi ilościami odpadów zawierających rtęć, co miało bezpośredni wpływ na zdrowie tysięcy ludzi zamieszkujących okolicę. Po incydencie w zatoce zaobserwowano chorobę z Minamata (*ang. Minamata Disease*), której powodem była ekspozycja na działanie metylortęci (CH_3Hg^+) (Hachiya, 2006). Podobne przypadki odnotowano także w innych krajach: Iraku, Pakistanie oraz Gwatemali.

Rtęć stanowi duże zagrożenie ze względu na swoją wysoką chemiczną i biologiczną aktywność, trwałość, lotność, a także podatność na migracje na znaczne odległości od źródła zanieczyszczenia. Po uwolnieniu do środowiska gromadzi się w żywych organizmach poprzez łańcuchy pokarmowe, tworząc wiele toksycznych związków, zarówno nieorganicznych jak i organicznych. Ze względu na silne właściwości bioakumulacyjne jej zawartość w biosferze nieustannie wzrasta. Według Amerykańskiego Rejestru Substancji Toksycznych i Schorzeń (*ang. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) rtęć znalazła się na trzecim miejscu na liście substancji najbardziej niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia (Lavoie i in. 2013; Mahaffey i in. 2012; Zhang i in. 2016).

Rtęć jest pierwiastkiem występującym naturalnie. W przyrodzie występuje głównie w łupkach węglowych i bitumicznych, zasadowych skałach krystalicznych, glebach gliniastych i torfach; stanowi także zanieczyszczenie paliw kopalnych. W krajach, w których produkcja energii elektrycznej jest oparta na procesach spalania paliw kopalnych, znaczne ilości tego pierwiastka trafiają do atmosfery wraz z gazami spalinowymi. Występuje ona w atmosferze głównie w trzech formach. Rtęć elementarna – Hg^0 – najbardziej trwała forma pierwiastka, która stanowi około 90% całkowitej rtęci atmosferycznej. Rtęć utleniona – Hg^{2+} charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie. Trzecia z najpowszechniej występujących form rtęci to ta związana z cząsteczkami ciał stałych występującymi w atmosferze – Hg^p (Fu i in. 2012;

Gustin i in. 2008; Schroeder i Munthe 1998). Szczegółowe informacje na temat rtęci opisano w Rozdziale 1. *Rtęć i jej właściwości*.

Przemysł energetyczny oparty na paliwach kopalnych, tak jak ma to miejsce w Polsce, emituje znaczne ilości rtęci do atmosfery. Tabela 1 przedstawia źródła i wielkość emisji rtęci w Polsce w latach 2015-2017. Dane pochodzą z raportu Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami z 2019 roku (KOBiZE) (KOBiZE, 2019).

Tabela 1. Źródła i wielkość emisji rtęci w Polsce w latach 2015-2017 (KOBiZE, 2019).

Źródło emisji wg kategorii SNAP (Selected Nomenclature for sources of Air Pollution - Wybrana nomenklatura dotycząca zanieczyszczenia powietrza)	Emisja Hg [kg]		
	2015	2016	2017
Ogółem	9608,50	9477,84	9577,63
01. Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	5205,96	5122,07	5149,50
02. Procesy spalania poza przemysłem	890,25	942,32	922,87
03. Procesy spalania w przemyśle	604,70	586,04	629,29
04. Procesy produkcyjne	2607,26	2492,58	2548,21
05. Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	-	-	-
06. Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów	0,22	0,22	0,22
07. Transport drogowy	86,49	95,45	113,00
08. Inne pojazdy i urządzenia	2,27	2,46	2,58
09. Zagospodarowanie odpadów	207,68	235,69	210,83
10. Rolnictwo	3,64	1,01	1,14
11. Inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń (nieuwzględniane w sumie krajowej)	-	-	-

Dane KOBiZE wskazują, że antropogeniczna emisja rtęci w Polsce w latach 2015-2017 szacowana była na około 9,5 Mg/rok. Nieco ponad 5 Mg/rok stanowiła rtęć pochodząca z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii – było to odpowiednio 54,18%; 54,04% oraz 53,77% całości emisji w Polsce. Ten sektor przemysłu jest w Polsce dominującym źródłem emisji rtęci do środowiska. Raport KOBiZE z 2020 roku (Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990 – 2018. Raport syntetyczny) (KOBiZE i IOŚ-PIB, 2020) wskazuje, że w 2018 roku całkowita

antropogeniczna emisja rtęci w Polsce wyniosła 8,74 Mg, z czego za 6,96 Mg odpowiedzialny był sektor energetyczny.

Fakty te skłaniają do kontynuowania i rozwijania działań poznawczych, prewencyjnych oraz prowadzenia nowych badań. Dodatkowym bodźcem jest możliwość wprowadzenia w niedalekiej przyszłości zmian legislacyjnych nakładających na elektrownie i inne zakłady wymogi redukcji emisji rtęci.

Przemysł energetyczny oparty na procesach spalania paliw kopalnych, oprócz zanieczyszczeń takich jak rtęć, generuje także znaczne ilości produktów ubocznych w postaci m.in.: popiołów lotnych. Według Rozporządzenia Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 roku w sprawie katalogu odpadów, popioły lotne z węgla zostały oznaczone kodem odpadu: 10 01 02 (Dz. U. 2020 poz. 10, 2020). Tabela 2 ukazuje ilość popiołów lotnych wytwarzanych w Polsce w procesach spalania węgla w ciągu ostatnich lat oraz ich procentowy udział w ogólnym bilansie odpadów (z wyłączeniem odpadów komunalnych).

Tabela 2. Produkcja popiołów lotnych w Polsce w latach 2011-2019 (Central Statistical Office, 2015-2020).

Rok	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Ogólna ilość odpadów [mln Mg]	123,5	123,1	130,6	131,3	131	128,4	113,8	115,3	114,1
Ilość wytworzonych popiołów lotnych [mln Mg]	4,5	4,6	4,5	3,8	3,3	3,3	3,4	2,4	1,9
Procentowy udział wytworzonych popiołów w ogólnym bilansie odpadów [%]	3,64	3,74	3,45	2,89	2,52	2,57	2,99	2,08	1,66

Jak wynika z tabeli powyżej, popioły lotne w Polsce stanowią znaczną część w ogólnym bilansie odpadów (z wyłączeniem odpadów komunalnych) – niezagospodarowane stanowią zatem ogromne obciążenie dla środowiska. Składowanie ich na hałdach lub w mokrych osadnikach jest kosztowne i uciążliwe, gdyż ze względu na cechy fizykochemiczne materiałów ten łatwo ulega wywiewaniu, a także infiltruje w głąb gleby. Dotyczy to zwłaszcza metali ciężkich obecnych w składzie popiołów lotnych. Według danych GUS z 2020 roku w Polsce

składowanych jest około 25 mln Mg popiołów lotnych (Central Statistical Office, 2020). Ich składowanie, aby spełniało normy środowiskowe, wymaga zastosowania kosztownych zabezpieczeń. W rezultacie od wielu lat środowiska naukowe i przemysłowe poszukują nowych kierunków zastosowania popiołów lotnych i innych ubocznych produktów spalania paliw kopalnych (Franus, 2012b; Kłojzy-Kaczmarczyk, 2003).

Ze względu na szereg właściwości fizykochemicznych, popioły lotne mają potencjał do wykorzystania np.: jako źródło krzemu i glinu – głównych budulców – w syntezie zeolitów (uboczne produkty spalania oraz szersze spektrum możliwości utylizacji popiołów lotnych opisano w Rozdziale 6. *Zastosowanie surowców odpadowych z sektora energetycznego jako substratów w syntezie potencjalnych sorbentów do wychwytywania gazowych form rtęci w strumieniu gazu nośnego.*

Zeolity to porowate, krystaliczne glinokrzemiany. Podstawową jednostką budującą zeolity jest tetraedr TO_4 (ang. *PBU – Primary Building Unit*), gdzie jako T najczęściej występuje krzem lub glin. Pierwiastki te można pozyskać np.: poprzez rozpuszczanie szkliwa glinokrzemianowego (będącego składnikiem popiołów lotnych) w zasadowym środowisku. Następnie, pod wpływem reagenta alkalinizującego środowisko syntezy (np.: NaOH), przy wykorzystaniu relatywnie prostych metod, substraty uzyskane z popiołów lotnych mogą budować uporządkowane struktury tworzące zeolity. Poprzez sąsiadujące atomy tlenu tetraedry TO_4 łączą się w większe jednostki strukturalne, nadając zeolitom jedną z ich najważniejszych cech – porowatość. Stosunek ilości tetraedrów krzemowych do tetraedrów glinowych wpływa bezpośrednio na wypadkowy ładunek powstającej sieci krystalicznej i determinuje kolejną istotną cechę zeolitów – zdolność do wymiany jonów (im więcej Al^{3+} w stosunku do Si^{4+} , tym bardziej negatywny wypadkowy ładunek szkieletu krystalicznego – musi on być kompensowany obecnością kationów wymiennych). Większe jednostki strukturalne (ang. *SBU – Secondary Building Unit* oraz *CBU – Composite Building Unit*) tworzą specyficzne kanały i komory – ich unikalny układ pozwala na wyszczególnienie typów struktur zeolitów. Szczegółowe informacje dotyczące zeolitów przedstawiono w Rozdziale 6.3. *Zeolity – ogólna charakterystyka*).

Międzynarodowe Towarzystwo Zeolitowe (ang. *IZA – International Zeolite Association*) podaje, iż do tej pory opisano i zatwierdzono 241 unikalnych i w pełni uporządkowanych typów struktur oraz 11 częściowo uporządkowanych typów struktur zeolitowych. Każdy nowy, zatwierdzony typ struktury otrzymuje trzyliterowy kod, a samym procesem weryfikacji nowych struktur zajmuje się Komisja Struktury (ang. *International*

Zeolite Association Structure Commission) działająca z ramienia IZA (International Zeolite Association. Structure Commission, 2020).

Zastosowanie sorbentów w instalacjach odprowadzania spalin z kotłów energetycznych, gdzie występują stężenia Hg^0 w granicach wartości średniodobowej 5-10 $\mu g/Nm^3$, wydaje się być rozwiązaniem zasadnym oraz perspektywicznym. Do najczęściej stosowanych sorbentów (ze względu na wysoką skuteczność) zalicza się węgle aktywne. Pomimo niższej ceny (zazwyczaj) zdecydowanie rzadziej wykorzystuje się sorbenty mineralne, nieorganiczne, np.: tlenki (Macherzyński, 2018). Na chwilę obecną, poza metodą bezpośredniego wtrysku węgla aktywowanego (*ang. PAC – Powder Active Carbon*) do ciągu spalin (Koneczna i in., 2020; Sjostrom i in., 2010) oraz komercyjnie stosowanych jedynie w USA technologii z wykorzystaniem modułów polimerowych GORE (Chang, 2015), brak jest innych, efektywnych rozwiązań dedykowanych usuwaniu rtęci ze spalin.

Działania wykonane w tej pracy zostały podjęte w myśl założeń gospodarki obiegu zamkniętego. Podjęto próbę wykorzystania popiołów lotnych w syntezie dwóch typów struktur zeolitowych: FAU (*Faujasite*) oraz LTA (*Linde Type A*), które poddano także procesowi modyfikacji solami srebra i żelaza, celem stworzenia efektywnych sorbentów rtęci elementarnej. Rozważając komercyjne rozwiązania, wykorzystanie popiołów lotnych w syntezie zeolitów pozwoliłoby na potencjalne zagospodarowanie tego odpadu i wyeliminowanie problemu składowania. Zeolity, po dalszej modyfikacji mogłyby zostać wykorzystane w procesach wychwytywania rtęci z gazów, przyczyniając się do ochrony środowiska i ograniczania antropogenicznych emisji.

Cele pracy

- 1) Analiza wykorzystania popiołów lotnych jako substratów w syntezie zmodyfikowanych sorbentów o strukturze zeolitu, efektywnych pod kątem usuwania rtęci ze spalin.
- 2) Opracowanie nowej receptury dwustopniowej syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz ich modyfikacji w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 .
- 3) Określenie efektywności wychwytywania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu przez wytworzone sorbenty z wykorzystaniem zbudowanej do tego celu prototypowej instalacji.
- 4) Określenie efektywności wychwytywania gazowych form rtęci przez wybrane sorbenty na podstawie testów w środowisku gazów spalinowych.

Zakres prac i badań

1) Przegląd literatury omawiającej:

- charakterystykę rtęci;
- regulacje prawne dotyczące rtęci;
- naturalne oraz antropogeniczne źródła rtęci;
- problem emisji rtęci;
- problem ubocznych produktów spalania węgla;
- możliwości wykorzystania ubocznych produktów spalania węgla (popiołów lotnych) jako głównych substratów w procesach wytwarzania modyfikowanych zeolitów posiadających potencjał do wychwytywania Hg^0 w strumieniu gazu;
- najważniejsze informacje nt. zeolitów typu FAU (zeolit X) i LTA (zeolit A);
- najnowsze dokonania w dziedzinie sorbentów stałych ukierunkowanych na wychwytywanie Hg^0 .

2) Synteza zeolitów X i A wraz z ich modyfikacją w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnych względem rtęci elementarnej.

3) Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna materiałów wyjściowych oraz uzyskanych sorbentów.

- analiza jakościowa i ilościowa składu chemicznego;
- analiza składu fazowego;
- analiza morfologii w mikroobszarze;
- analiza stężenia rtęci całkowitej w sorbentach.

4) Projekt i budowa prototypowego układu pomiarowego służącego do badań efektywności usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego (Ar) przez sorbenty stałe: System Badawczy Par Rtęci – SBPR-1.

5) Badania efektywności wychwytywania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego (Ar) przez wytworzone sorbenty zeolitowe (z wykorzystaniem instalacji SBPR-1).

6) Badanie efektywności wychwytywania gazowych form Hg z wykorzystaniem instalacji wytwarzającej środowisko spalin powstających w wyniku spalania węgla.

7) Szczegółowa analiza uzyskanych wyników celem oszacowania przydatności otrzymanych sorbentów w zastosowaniach komercyjnych oczyszczania spalin.

W pracy można wyszczególnić pięć zasadniczych, dominujących etapów. Pierwszym z nich było przeprowadzenie szeregu dwustopniowych syntez materiałów zeolitowych wraz z ich aktywacją solami srebra i żelaza, celem zwiększenia ich zdolności sorpcyjnej względem rtęci. Jako materiał wyjściowy zastosowano dwa rodzaje popiołów lotnych. Pierwszy jest produktem ubocznym konwencjonalnego spalania węgla kamiennego w kotłach pyłowych – został oznaczony jako próbka FFA. Jest to popiół lotny klasy F. Drugi popiół powstał w wyniku konwencjonalnego spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych i został oznaczony jako próbka CFA. Jest to popiół lotny klasy C. Klasyfikacji dokonano w oparciu o amerykańską normę ASTM C 618-89 (ASTM International, 2015), która jest jedną z najczęściej wykorzystywanych w literaturze anglosaskiej. Z wymienionych popiołów lotnych syntezowano dwa typy struktur zeolitowych: FAU (*ang. Faujasite framework*) – zeolit X oraz LTA (*ang. Linde Type A framework*) – zeolit A, a w trakcie dwustopniowej (fuzja termiczna + synteza hydrotermalna) transformacji popiołów lotnych w fazy zeolitowe podjęto próbę ich aktywacji solami srebra (AgNO_3) oraz żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Materiały wyjściowe oraz otrzymane produkty poddano charakterystyce mineralogicznej z wykorzystaniem nowoczesnych metod analizy instrumentalnej (szczegółowy opis zamieszczono w Rozdziale 7. *Metodyka*).

Drugim kluczowym etapem prac było zbudowanie prototypowego układu pomiarowego SBPR-1 (System Badawczy Par Rtęci). Układ pomiarowy SBPR-1 umożliwia określenie efektywności usuwania rtęci elementarnej – Hg^0 – w ciągłym strumieniu gazu nośnego (gaz obojętny – argon) przez złożę sorbentu stałego. Prace nad SBPR-1 obejmowały kilka etapów oraz szereg modyfikacji. W pierwszym wariantcie generowanie gazowej Hg^0 było kontrolowane poprzez manipulację temperaturą generatora par rtęci, w którym umieszczona była kropla rtęci. Po szeregu testów podjęto działania mające na celu zwiększenie stabilności stężenia Hg^0 . W rezultacie powstał nowatorski system generowania i stabilizacji stężenia par rtęci działający w stałej temperaturze. Szczegółowy opis instalacji zamieszczono w Rozdziale 7.6. *Badania wychwytywania Hg^0 ze strumienia obojętnego gazu nośnego – SBPR-1*.

Trzecim etapem było przeprowadzenie szeregu testów z wykorzystaniem SBPR-1, mających na celu określenie efektywności usuwania Hg^0 przez wytworzone sorbenty. Szczegółowy opis prowadzenia badań zamieszczono w Rozdziale 7.6. *Badania wychwytywania Hg^0 ze strumienia obojętnego gazu nośnego – SBPR-1*. Wyniki analiz przedstawiono w Rozdziale 8.4. *Wyniki badań wychwytywania Hg^0* .

W czwartym etapie dla wytypowanych próbek sorbentów przeprowadzono także badanie efektywności usuwania gazowych form Hg, wykorzystując instalację wytwarzającą środowisko spalin powstających w wyniku spalaniu węgla. Szczegółowy opis instalacji zamieszczono w Rozdziale 7.7. *Badania wychwytywania Hg ze strumienia gazu nośnego ze spalinami*. Wyniki analiz opisano w Rozdziale 8.5. *Wyniki badań wychwytywania różnych specjacji rtęci z gazu nośnego wzbogaconego w spaliny*.

Ostatnim etapem podsumowującym prowadzone prace była analiza uzyskanych wyników, prowadząca do wyciągnięcia szeregu wniosków dotyczących zarówno materiałów wyjściowych, syntezy materiałów zeolitowych, procesu aktywacji oraz zdolności sorpcyjnych uzyskanych sorbentów względem Hg⁰ (Rozdział 8. *Wyniki* oraz Rozdział 9. *Wnioski*).

Hipotezy badawcze

W pracy postawiono następujące hipotezy badawcze:

- 1) Popioły lotne klasy F i C mogą być substratem w syntezie zeolitów X i A o odpowiednim poziomie czystości i krystaliczności, posiadającym wysoki potencjał aplikacyjny w przemyśle i ochronie środowiska jako substytut komercyjnie dostępnych odpowiedników.
- 2) Efektywność usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego przez otrzymane sorbenty zeolitowe zależy od:
 - a) klasy popiołu lotnego (F lub C) zastosowanego jako materiał wyjściowy,
 - b) struktury otrzymanego zeolitu (X lub A),
 - c) rodzaju i ilości odczynnika aktywującego strukturę zeolitową.
- 3) Zmodyfikowane sorbenty, osiągające wysoką efektywność usuwania rtęci elementarnej w neutralnym strumieniu gazu, posiadają niższą efektywność w środowisku spalin.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Rtęć i jej właściwości

1.1. Podstawowa charakterystyka fizykochemiczna

Rtęć – pierwiastek chemiczny o symbolu Hg. Znana jest od około 3000 lat. Nazwa pochodzi od greckich słów $\nu\delta\rho\alpha\rho$ = woda oraz $\alpha\rho\gamma\rho\rho\rho\rho$ = srebro. Nazwa łacińska: *Hydrargyrum* – płynne srebro. Dawna nazwa tego pierwiastka – merkuriusz (*ang. Mercury*) – pochodzi od nazwy pierwszej planety Układu Słonecznego. Wzmianki o rtęci pojawiały się w zapiskach indyjskich oraz chińskich na 200 lat przed naszą erą. Pierwiastek ten jest umiejscowiony w 12 grupie układu okresowego, co już pośrednio pozwala wskazać jego cechy. Rtęć jest srebrno-białym metalem pozostającym w ciekłym stanie skupienia w temperaturze pokojowej. Występuje w przyrodzie we wszystkich ekosystemach, w formie elementarnej oraz różnych związków organicznych i nieorganicznych. Ze względu na szereg właściwości, stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego i jest zaliczana do pierwiastków silnie toksycznych. W krajach, których przemysł energetyczny oparty jest w dalszym ciągu na procesach spalania paliw stałych, rtęć od lat pozostaje w obszarze zainteresowań zarówno sektora przemysłowego jak i środowiska naukowego. Jest pierwiastkiem charakteryzującym się dużą lotnością – ilość odparowanej rtęci wzrasta dwukrotnie przy każdorazowym wzroście temperatury o 10°C (DeVito i Brooks, 1992; United States Environmental Protection Agency, 2020). Niektóre metale, takie jak złoto, srebro, cyna, cynk, łatwo ulegają rozpuszczeniu w rtęci, tworząc stałe lub ciekłe stopy nazywane amalgamatami. Zdolność rtęci do amalgamacji od lat wykorzystywana jest między innymi w procesach wydobywania złota i srebra. Historycznie, procesy amalgamacji wykorzystywano także między innymi w produkcji plomb dentystycznych (Brown i in., 1999). W warunkach podwyższonej wilgotności lub temperatury, rtęć reaguje z tlenem i tworzy HgO, tracąc metaliczny połysk. W temperaturze pokojowej dochodzi do jej reakcji z fluorowcami oraz siarką. Rozpuszczalność rtęci w wodzie jest zjawiskiem silnie zależnym od temperatury otoczenia – w temperaturze pokojowej wynosi 60 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, w 50°C osiąga 250 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, dochodząc do ok. 1100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w 90°C (Costa i in, 2008).

Najważniejsze informacje ogólne oraz właściwości fizykochemiczne rtęci przedstawiono w Tabeli 3 (Costa i in, 2008; Łoś 2015; United States Environmental Protection Agency 2020).

Tabela 3. Informacje ogólne oraz właściwości fizykochemiczne rtęci (Costa i in, 2008; DeVito i Brooks 1992; Łoś 2015; United States Environmental Protection Agency 2020).

Informacje ogólne			
1	Nazwa polska, łacińska, symbol	Rtęć, Hydrargyrum, Hg	
2	Charakter chemiczny	Metal przejściowy	
3	Liczba atomowa (Z)	80	
4	Masa atomowa [u]	200,59	
5	Najważniejsze izotopy oraz ich procentowy udział w środowisku	^{202}Hg (29,86%), ^{200}Hg (23,10%), ^{199}Hg (16,87%), ^{201}Hg (13,18%), ^{198}Hg (9,97%), ^{204}Hg (6,87%), ^{196}Hg (0,15%);	
6	Promień atomowy [pm]	155	
7	Promień jonowy Hg^+ [pm]	133	
8	Promień jonowy Hg^{2+} [pm]	116	
9	Lokalizacja w układzie okresowym pierwiastków	12 grupa (II B) - cynkowce, 6 okres	
10	Konfiguracja elektronowa	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$	
11	Układ krystalograficzny	romboedryczny	
Wybrane właściwości fizyczne			
12	Temperatura topnienia [°C]	-38,89	
13	Temperatura wrzenia [°C]	357,3	
14	Gęstość [g/cm³]	w -38,89°C	14,430
		w 0°C	13,595
		w 25°C	13,534
15	Pojemność cieplna [J·g⁻¹·K⁻¹]	0,1397	
16	Przewodność cieplna w 17°C [W·cm⁻¹·K⁻¹]	0,082	
	Współczynnik rozszerzalności cieplnej β (0 – 100°C) [K⁻¹]	$1,826 \times 10^{-4}$	
17	Ciepło parowania [kJ/mol]	59,453	
18	Ciepło topnienia [kJ/mol]	2,295	
19	Przewodność elektryczna (0°C) [mΩ^{-1}mm⁻²]	$1,063 \times 10^{-4}$	
20	Lepkość (0°C) [mPa·S]	1,685	
21	Napięcie powierzchniowe [N/cm]	$480,3 \times 10^{-5}$	
22	Temperatura krytyczna [°C]	1450	
23	Ciśnienie krytyczne [MPa]	105,5	
24	Elektroujemność wg Paulinga	2,0	

25	Palność	niepalna
26	Prężność pary nasyconej (w 25°C) [Pa]	0,3
Wybrane właściwości chemiczne		
28	Stopnie utlenienia	0, 1+, 2+
29	Potencjały oksydacyjno-redukcyjne E⁰ w temperaturze 298,15 K (25°C) oraz ciśnieniu 101,325 kPa w odniesieniu do potencjału standardowej elektrody wodorowej	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg} + 0,851 \text{ V}$
		$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 0,920 \text{ V}$
		$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 0,797 \text{ V}$
		$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 0.511 \text{ V}$
30	Rozpuszczalność w wodzie (w 25°C) [µg/dm³]	20-40

Najważniejsze właściwości chemiczne rtęci

Rtęć występuje na trzech stopniach utlenienia: 0, +1 oraz +2. Stopień +2 jest konsekwencją zdolności rtęci do oddania dwóch elektronów z orbitalu 6s. Odmiana jednowartościowa występuje tylko w związkach rtęci, gdzie dwa jej atomy połączone są wiązaniem kowalencyjnym Hg – Hg.

Rtęć metaliczna ulega rozpuszczaniu w kwasie azotowym, wodzie królewskiej, a także gorących i mocno skoncentrowanych roztworach kwasu chlorowodorowego i siarkowego. Jest także słabo rozpuszczalna w rozcieńczonych roztworach HCl, HBr, HI oraz zimnym roztworze kwasu siarkowego. Większość jej związków chemicznych charakteryzuje się gęstością rzędu 5-9 g/cm³. Hg przyjmuje jednowartościową i dwuwartościową formę, tworząc związki chemiczne z siarką, fluorem, chlorem, bromem oraz jodem. Jej średnia koncentracja w skorupie ziemskiej szacowana jest na 0,05-0,08 ppm, w wodzie morskiej na 3×10^{-5} ppm, a w atmosferze na 0,005-0,06 ng/m³. Rtęć jest emitowana oraz reemitowana do środowiska zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych. Organizacja Narodów Zjednoczonych (*ang. UN – United Nations*), a także Europejska Komisja Środowiska wskazują procesy spalania stałych paliw kopalnych – węgla – jako główne źródło antropogenicznej emisji Hg do środowiska w skali globalnej. Przemysł cementowy oraz wytwórstwa metali nieżelaznych wymienia się jako branże będące kolejnymi największymi emitarami tego toksycznego pierwiastka. Ograniczenie emisji rtęci jest jednym z głównych zadań i problemów środowiskowych, odkąd pojawiły się zapisy prawne w tej tematyce, a rządy państw i instytucje międzynarodowe zaczęły podkreślać ten problem i normować go restrykcjami (Schroeder i Munthe, 1998; UNEP, 2013a, 2013b).

W zależności od specjacji, rtęć charakteryzuje się zróżnicowanym „czasem żywotności” w środowisku. Różne źródła wskazują inne czasy minimalne utrzymywania się Hg^0 w atmosferze – może to być od kilku dni do tygodni. W szczególnych sytuacjach mogą to być nawet lata, ale muszą wystąpić ku temu sprzyjające warunki. Ponadto rtęć elementarna może być transportowana w masach powietrza na znaczne odległości. Forma utleniona (Hg^{2+}) w atmosferze pozostaje zaledwie przez kilka dni, jest to spowodowane jej wysokim stopniem rozpuszczalności w wodzie i zdolnością do łatwej adsorpcji na powierzchniach. Rtęć utleniona jest zazwyczaj deponowana w niewielkich odległościach od źródła emisji, powodując raczej lokalne zagrożenie środowiskowe. Rtęć osadzona na innych cząsteczkach (Hg^p) może utrzymywać się w atmosferze od kilku godzin do kilku tygodni i może być transportowana na znaczne odległości. Hg^p wraz z formą utlenioną są nazywane rtęcią reaktywną (*ang. RM – reactive mercury*) (Fu i in., 2012; Padak, 2011).

1.2. Toksyczność rtęci

Według Światowej Organizacji Zdrowia (*ang. WHO – World Health Organization*) rtęć została zaliczona do listy 10 substancji, które stanowią poważne zagrożenia dla zdrowia ludzi (WHO, 2017). Według Amerykańskiego Rejestru Substancji Toksycznych i Schorzeń (*ang. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) znalazła się na trzecim miejscu na liście substancji najbardziej niebezpiecznych dla ludzkiego zdrowia (Lavoie i in., 2013; Mahaffey i in., 2012; Zhang i in., 2016). Jest pierwiastkiem trwałym i toksycznym, który poprzez procesy antropogeniczne oraz źródła naturalne może silnie oddziaływać na biosferę. Nie spełnia ona żadnej roli biologicznej, ale jest silnie toksyczna dla wszystkich organizmów żywych. Powinowactwo jonu rtęci Hg^{2+} do grup tiolowych (-SH) białek i enzymów jest głównym mechanizmem toksycznego oddziaływania rtęci na organizmy żywe. W rezultacie dochodzi do zakłócania działania układów enzymatycznych, czego konsekwencją są uszkodzenia układu nerwowego, sercowo-naczyniowego, pokarmowego, wydalniczego oraz immunologicznego (Song i in., 2018).

Poprzez masy powietrza lub prądy wodne rtęć może być transportowana na duże dystanse. Może także ulegać procesom metylacji tworząc związki metaloorganiczne np.: MeHg ; CH_3Hg^+ , oraz biomagnifikacji i bioakumulacji w łańcuchach pokarmowych mogących zagrażać zdrowiu ludzi. Chroniczna ekspozycja na działanie metylortęci może powodować poważne zmiany neurologiczne (Castoldi i in., 2008; Crespo-López i in., 2007; Pinheiro i in., 2006; Sanfeliu i in., 2003; Tchounwou i in., 2003). Potwierdzono, że nawet krótkotrwałe narażenie na

działanie rtęci i jej związków, również w małych ilościach, może stanowić zagrożenie dla zdrowia. Długotrwała ekspozycja powoduje schorzenia układu sercowo-naczyniowego, rozrodczego oraz immunologicznego. Na jej negatywne działanie szczególnie narażone są niemowlęta i dzieci w okresie życia płodowego. Serce, mózg, wątroba, nerki oraz płuca są organami najbardziej narażonymi na niszczący wpływ rtęci – wrażliwość poszczególnych organów na jej oddziaływanie zależy od wieku oraz kondycji zdrowia organizmu, formy rtęci, która została przyswojona, drogi wchłaniania, a także dawki i czasu ekspozycji (AMAP, 2009; Łoś, 2015; UNEP, 2013a, 2013b). Bardzo szkodliwe skutki działania tego pierwiastka na organizm człowieka są obserwowane w zasadzie we wszystkich układach funkcyjnych. Wśród najważniejszych przykładów wymienia się (Macherzyński, 2018):

- nieprawidłowe działanie nerek;
- zakłócenie pracy układu nerwowego, a także silnie negatywny wpływ na działanie mózgu;
- dysfunkcje układu hormonalnego i enzymatycznego;
- degradację DNA i chromosomów;
- reakcje alergiczne powodujące stany zapalne skóry;
- bardzo negatywny wpływ na płód;
- dysfunkcje układu rozrodczego.

W konsekwencji katastrofy ekologicznej w zatoce Minamata w Japonii oraz śmiertelnych zatruc związkami rtęci w latach 1953-1968 podjęto szereg prac badawczych nad toksycznością rtęci i jej związków. Stwierdzono wówczas, że rtęć, która trafiała do wód zatoki wraz ze ściekami przemysłowymi z fabryki produkującej aldehyd octowy (etanal), ulegała transformacji do metylo- i dimetylortęci. Formy te mają duży potencjał do bioakumulacji i biomagnifikacji. Późniejsze badania dowiodły, że stężenie metylortęci u ryb drapieżnych żyjących w zatoce Minamata było od 2000 do 10000 razy wyższe niż w skażonych wodach zatoki. Ryby i skorupiaki stanowiły główne źródło pożywienia i utrzymania lokalnej społeczności. W pewnym stopniu objawami choroby dotkniętych było ponad 50000 osób. Szczyt choroby Minamata miał miejsce w latach pięćdziesiątych XX wieku (WHO, 2017).

Jedną z bardzo istotnych cech rtęci metalicznej, mającą wpływ na jej oddziaływanie na organizmy żywe, jest wysokie ciśnienie par już w niskich temperaturach (Tabela 4). Sprawia to, że stężenie rtęci w stanie nasycenia w temperaturze pokojowej może sięgać do około 15 mg/m^3 , podczas gdy maksymalne, dopuszczalne stężenie wynosi zaledwie $0,025 \text{ mg/m}^3$

(Lide, 2005; Macherzyński, 2018). Z kolei w Polsce najwyższe dopuszczalne stężenie par rtęci na stanowisku pracy wynosi 0,02 mg/m³ (Dz.U.2009/105 Poz.873, 2009).

Tabela 4. Prężność par rtęci i ich stężenie w stanie nasycenia (Lide, 2005; Macherzyński, 2018)

Temperatura [°C]	Prężność par rtęci [mm Hg]	Stężenie par rtęci w stanie nasycenia [mg/m ³]
0	0,000185	2,18
10	0,000490	5,88
20	0,001201	13,20
24	0,001691	18,30
28	0,002359	25,20
30	0,002777	29,10
32	0,003261	34,40
36	0,004471	46,60
40	0,006079	62,60

1.3. Emisja rtęci

Emisja rtęci ma źródła naturalne oraz antropogeniczne, a w każdym z nich można wyszczególnić emisję pierwotną i wtórną. Wynika to z faktu, iż raz wyemitowana rtęć, która uległa depozycji i immobilizacji, może zostać reemitowana do środowiska w postaci lotnych par lub szeregu związków chemicznych. Analiza danych literaturowych dotyczących globalnej emisji rtęci wykazuje znaczące rozbieżności w podawanych wielkościach (UNEP, 2018).

Emisja naturalna rtęci do środowiska jest w głównej mierze następstwem procesów geologicznych takich jak erozja skał, wulkanizm, a także aktywność geotermalna w skorupie ziemskiej. Według danych UNEP opublikowanych w 2018 roku (*ang. United Nations Environmental Programme - Program Środowiskowy Organizacji Narodów Zjednoczonych*) w 2015 roku światowa wielkość emisji rtęci ze źródeł naturalnych wynosiła około 220 Mg rocznie i w większości była związana ze zjawiskami wulkanicznymi (UNEP, 2018).

Emisja ze źródeł antropogenicznych, w 2015 roku była szacowana na około 2220 Mg rocznie w skali świata (UNEP, 2018). Wcześniejszy raport UNEP, wydany w 2013 roku (UNEP, 2013b), szacował wielkość antropogenicznej emisji rtęci w 2010 roku na około 1960 Mg. Całkowita emisja szacowana na rok 2015 była wyższa w stosunku do tej za rok 2010 (zastosowano te same metody obliczeniowe). Na jej wzrost wpływa kilka zasadniczych

czynników. Jako główny należy wskazać wzmożoną aktywność gospodarczą w niektórych regionach świata, głównie we wschodniej Azji. Wzrost emisji został w pewnym stopniu zniwelowany przez zmniejszenie zużycia węgla i zastosowanie technologii kontroli dwutlenku siarki i rtęci w Chinach. Tabela 5 przedstawia informacje na temat wielkości szacowanej emisji rtęci na rok 2015 z wyszczególnieniem sektorów odpowiedzialnych za emisję oraz regionów jej występowania (UNEP, 2018).

Tabela 5. Ilości rtęci wyemitowane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych w 2015 r. według różnych sektorów w różnych regionach (UNEP, 2018).

	Sektory odpowiedzialne za emisję rtęci [Mg]				Suma dla regionu [Mg]	Całkowita emisja globalna [%]
	Spalanie paliw stałych	Inne sektory przemysłu	Celowe użycie	Wydobycie złota na małą skalę		
Australia, Nowa Zelandia, Oceania	3,57	4,07	1,15	0,00	8,79 (6,93-13,7)	0,4
Ameryka Środkowa i Karaiby	5,69	19,10	6,71	14,30	45,8 (37,2-61,4)	2,1
Kraje byłego ZSRR i inne kraje europejskie	26,40	64,70	20,70	12,70	124 (105-170)	5,6
Wschodnia i południowoschodnia Azja	229,00	307,00	109,00	214,00	859 (685-1430)	38,6
EU 28	46,50	22,00	8,64	0,00	77,2 (67,2-107)	3,5
Środkowo wschodnie stany USA	11,40	29,00	12,10	0,23	52,8 (40,7-93,8)	2,4
Afryka Północna	1,36	12,60	6,89	0,00	20,9 (13,5-45,5)	0,9
Ameryka Północna	27,00	7,63	5,77	0,00	40,4 (33,8-59,6)	1,8
Ameryka Południowa	8,25	47,30	13,50	340,00	409 (308-522)	18,4
Południowa Azja	125,00	59,10	37,20	4,50	225 (190-296)	10,1
Afryka Subsaharyjska	48,90	41,90	17,10	252,00	360 (276-445)	16,2
Świat	533,00	614,00	239,00	838,00	2220 (2000-2820)	100,0

Tabela 6 przedstawia informacje na temat wielkości szacowanej emisji rtęci na rok 2015 z wyszczególnieniem sektorów przemysłu odpowiedzialnych za zanieczyszczenie. Dominującym sektorem było ręczne wydobycie złota na małą skalę (około 38%), a następnie stacjonarne spalanie węgla (około 21%). Kolejno wyszczególniono emisje z produkcji metali nieżelaznych (około 15%) i cementu (około 11%). Resztę stanowią emisje związane z unieszkodliwianiem odpadów z dodatkiem rtęci (7%), stacjonarnym spalaniem innych paliw,

w tym biomasy (3%), produkcją metali żelaznych (2%) i innymi źródłami (2%) (UNEP, 2018). Antropogeniczna emisja rtęci w skali Polski została omówiona we wstępie.

Tabela 6. Ilości rtęci wyemitowane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych w 2015 r. według różnych sektorów (UNEP, 2018).

Sektor	Emisja rtęci (zakres) [Mg]	%
Wydobycie złota na małą skalę	838,00 (675,00-1000,00)	37,70
Spalanie biomasy	51,90 (44,30-62,10)	2,33
Produkcja cementu	233,00 (117,00-782,00)	10,50
Kremacje	3,77 (3,51-4,02)	0,17
Produkcja chloralkaliów	15,10 (12,20-18,30)	0,68
Produkcja metali nieżelaznych	228,00 (154,00-338,00)	10,30
Produkcja złota na dużą skalę	84,50 (72,30-97,40)	3,80
Produkcja rtęci	13,80 (7,90-19,70)	0,62
Rafinacja ropy	14,40 (11,50-17,20)	0,65
Produkcja surówki i stali	29,80 (19,10-76,00)	1,34
Spalanie węgla (ogrzewanie domów, transport)	55,80 (36,70-69,40)	2,51
Spalanie gazu (ogrzewanie domów, transport)	0,17 (0,13-0,22)	0,01
Spalanie oleju (ogrzewanie domów, transport)	2,70 (2,33-3,21)	0,12
Spalanie węgla (w procesach przemysłowych)	126,00 (106,00-146,00)	5,67
Spalanie gazu (w procesach przemysłowych)	0,12 (0,10-0,15)	0,01
Spalanie oleju (w procesach przemysłowych)	1,40 (1,18-1,69)	0,06
Spalanie węgla (w elektrowniach)	292,00 (255,00-346,00)	13,10
Spalanie gazu (w elektrowniach)	0,35 (0,29-0,44)	0,02
Spalanie oleju (w elektrowniach)	2,45 (2,17-2,84)	0,11
Wtórna produkcja stali	10,10 (7,65-18,10)	0,46
Monomer chlorku winylu (katalizator rtęciowy)	58,20 (28,00-88,80)	2,60
Odpady (inne)	147,00 (120,00-223,00)	6,60
Kontrolowane spalanie odpadów	15,00 (8,90-32,30)	0,67
Suma	2220,00 (2000,00-2820,00)	100,00

Istotnym zagadnieniem w kontekście obiegu rtęci w przyrodzie jest także emisja wtórna, która opiera się w przede wszystkim na procesach reemisji Hg⁰, w wyniku szerokiego spektrum reakcji zachodzących w środowisku (Boszke i in., 2008). Emisja wtórna stanowi obecnie aż około 60% całkowitej emisji rtęci do atmosfery. Ciężko dokładnie wyróżnić emisję wtórną ze źródeł naturalnych czy też z antropogenicznych, ponieważ zazwyczaj nie jest znane pochodzenie wtórnie emitowanej rtęci (Macherzyński, 2018).

2. Regulacje prawne względem rtęci

2.1. Konwencja z Minamaty w sprawie rtęci

Konwencja z Minamaty została zatwierdzona przez 92 państwa w dniu 10 października 2013 roku w Kumamoto, w Japonii. Jest to międzynarodowy instrument prawny o zasięgu globalnym. Artykuł pierwszy Konwencji za główny cel stawia ochronę zdrowia ludzi oraz środowiska naturalnego. Przepisy zebrane w konwencji są zbiorem regulacji kompleksowo ujmujących problem rtęci od wydobycia, przez handel, emisje, uwalnianie do wód i atmosfery oraz wykorzystanie w przemyśle rtęci oraz produktów, które ją zawierają. Wstępne prace nad konwencją rozpoczęto już w 2001 roku. W 2009 roku decyzją Rady Zarządzającej Programu Środowiskowego Narodów Zjednoczonych powołano Międzynarodowy Komitet Negocjacyjny, który od czerwca 2010 roku pracował nad sformułowaniem konwencji. W pracach Komitetu brała także udział delegacja Rzeczypospolitej Polskiej składająca się z przedstawicieli Ministerstwa Spraw Zagranicznych, Ministerstwa Środowiska, Ministerstwa Gospodarki oraz Ministerstwa Zdrowia – Biura do spraw Substancji Chemicznych. Ostateczny tekst konwencji został przyjęty przez przedstawicieli 140 państw, w styczniu 2013 roku w Genewie. Polska przyjęła konwencję dnia 24 września 2014 roku w Nowym Jorku (UNEP, 2021, 2013a).

2.2. Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) – BREF/BAT

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r., w sprawie emisji przemysłowych – IED (Zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola; *ang. Industrial Emission Directive*) jest dokumentem, który zintegrował siedem wcześniejszych aktów legislacyjnych w celu eliminacji emisji z działalności przemysłowej. Dyrektywa zaczęła obowiązywać z dniem 06 stycznia 2011. W roku 2014 do dokumentu wprowadzono pierwsze zmiany. Z kolei wprowadzona 01 stycznia 2016 roku nowelizacja dyrektywy IED nałożyła nowe normy dla emisji SO₂, NO_x i pyłów, oraz dodatkowo w przypadku rtęci (w źródłach opalanych węglem) obowiązek corocznych pomiarów jej całkowitej emisji. Jest to szczególnie widoczne w opublikowanym w ramach Dyrektywy dokumencie referencyjnym dotyczącym m.in. najlepszych dostępnych technik BREF (*ang. Best Available Techniques Reference Document*) dla dużych źródeł spalania (*ang. LCP – Large Combustion Plants*). W roku 2017 dokument ten został zaktualizowany i obowiązuje on do

mocnych restrykcji emisyjnych, w tym głównie dla bloków spalających węgiel kamienny oraz brunatny (European Council, 2010; Macherzyński, 2018).

W przypadku emisji rtęci normy określono na następujących poziomach dla bloków opalanych węglem kamiennym (Lecomte i in., 2017):

- 1-3 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt;
- 1-9 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla istniejących instalacji o mocy do 300 MWt;
- 1-2 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla nowych instalacji o mocy powyżej 300 MWt;
- 1-4 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla istniejących instalacji o mocy powyżej 300 MWt.

Z kolei dla emisji Hg ze spalania węgla brunatnego limity są następujące (Lecomte i in., 2017):

- 1-5 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla nowych instalacji o mocy do 300 MWt;
- 1-10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla istniejących instalacji o mocy do 300 MWt;
- 1-4 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla nowych instalacji o mocy powyżej 300 MWt;
- 1-7 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ dla istniejących instalacji o mocy powyżej 300 MWt.

3. Energetyka konwencjonalna jako jeden z głównych emitorów rtęci – ogólna charakterystyka węgla.

Węgiel jest jednym z kluczowych surowców energetycznych, które miały i mają znaczący wpływ na rozwój cywilizacji. Jest paliwem najbardziej rozpowszechnionym w skali globu, występuje na wszystkich kontynentach, a dla gospodarki, pomimo wzrastającego znaczenia OZE, wciąż jest drugim po ropie naftowej wiodącym paliwem (BP Report 2019; Mokrzycki i in. 2008).

3.1. Rtęć w węglu kamiennym

W wyniku procesów energetycznego spalania węgla uwalnianych jest wiele niebezpiecznych substancji. Są to toksyczne gazy, pyły, żużle, gips, popioły zanieczyszczone metalami ciężkimi, dioksynami, chlorowodorem, izotopami uranu, rtęcią i inne. Rtęć znajduje się zarówno w gazach wylotowych powstających w procesach spalania węgla jak i w ubocznych produktach spalania (UPS). Rtęć jest jedną ze szkodliwych substancji, która wraz z dioksynami, chlorowodorem, chlorem czy izotopami uranu wciąż nie jest zakorzeniona w powszechnej świadomości jako zagrożenie. Jej średnia zawartość w węglu kamiennym (w skali świata) wynosi około 50-120 ppb. Według danych Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla zawartość rtęci w węglu kamiennym wydobywanym w Polsce waha się między 9 a 200 ppb (Miształ, 2020). W postaci emisji do środowiska uwalniane jest od 40 do 90% związków rtęci zawartych w węglach. W 2010 roku w Polsce ogółem wyemitowano 14,8 Mg rtęci. Część pochodziła z węgla kamiennego: 1,6 Mg przypadło na elektrownie i elektrociepłownie zawodowe oraz ciepłownie; 0,4 Mg pochodziło z przemysłu; a 1,1 Mg z gospodarstw domowych. W 2013 roku sumaryczna emisja rtęci spadła do poziomu 10,4 Mg. Rtęć pochodząca ze spalania węgla kamiennego w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych i ciepłowniach wyniosła 1,4 Mg; z przemysłu pochodziło 0,5 Mg; a poziom rtęci emitowanej z gospodarstw domowych opalanych węglem kamiennym pozostał na tym samym poziomie. Ukazuje to wyraźną zależność między emisją rtęci a spalaniem węgla kamiennego. W 2013 roku około 28,8% emisji związków rtęci pochodziło z tego źródła. Jako szczególne niebezpieczeństwo należy wskazać emisję z gospodarstw domowych – poziom emisji z domowych palenisk jest 5-krotnie wyższy niż w przypadku elektrowni zawodowych (Wilczyński, 2015; Wojnar i Wisz, 2006). Dane KOBiZE wskazują, że antropogeniczna emisja rtęci w Polsce w latach 2015-2017 szacowana była na około 9,5 Mg/rok. Nieco ponad 5 Mg/rok stanowiła rtęć pochodząca z procesów spalania w sektorze produkcji i transformacji energii –

było to odpowiednio 54,18%; 54,04% oraz 53,77% całości wyemitowanej w Polsce. Ten sektor przemysłu jest w Polsce dominującym źródłem emisji rtęci do środowiska (KOBiZE, 2019). Według danych z Raportu KOBiZE z 2020 roku (KOBiZE i IOŚ-PIB, 2020), w 2018 roku całkowita antropogeniczna emisja rtęci w Polsce wyniosła 8,74 Mg, z czego za 6,96 Mg odpowiedzialny był sektor energetyczny.

3.2. Rtęć w węglu brunatnym

Średnia zawartość rtęci w węglu brunatnym jest zdecydowanie wyższa niż w przypadku węgla kamiennego (50-120 ppb) i waha się globalnie w zakresie od 120 do 370 ppb. Dane Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla wskazują, iż zawartość rtęci w polskim węglu brunatnym zawiera się w przedziale 44-985 ppb (średnio 345 ppb). Po zbadaniu ponad 130 próbek powstała baza danych dotycząca zawartości rtęci w polskim węglu brunatnym. Najwyższe stężenia zanotowano w próbkach z KWB Bełchatów (między 201 a 985 ppb, średnio 499 ppb). Najmniej rtęci zdiagnozowano w próbkach wydobytych w KWB Sieniawa (między 44 a 310 ppb, średnio 125 ppb). Węgiel brunatny wydobywany w Polsce zaliczany jest do najbardziej zanieczyszczonych rtęcią, wyższe zawartości tego pierwiastka odnotowano między innymi w węglu brunatnym pochodzącym z Niemiec (700-1400 ppb) i Południowej Afryki (10-1000 ppb) (Jastrząb, 2018; Misztal, 2020). Skrajnie wysoką zawartość rtęci w węglu, sięgającą 25000 ppb, zanotowano w surowcach wydobywanych w rejonie Doniecka na Ukrainie (Kolker i in., 2009). W 2010 w całości wyemitowanej w Polsce rtęci (14,8 Mg) aż 3,3 Mg pochodziło z elektrowni i elektrociepłowni zawodowych oraz ciepłowni opalanych węglem brunatnym. Stanowiło to 22,3% ogólnej emisji. W 2013 roku mimo spadku całkowitej emisji rtęci do poziomu 10,4 Mg, udział tej pochodzącej z procesów spalania węgla brunatnego wzrósł do 3,7 Mg, co przełożyło się na 35,58% całości emisji tego pierwiastka do środowiska (Wilczyński, 2015; Wojnar i Wisz, 2006). Z danych Europejskiego Biura ds. Ochrony Środowiska (*ang. European Environmental Bureau – EEB*) wynika, że na obszarze Unii Europejskiej aż 62% emisji rtęci pochodzi z elektrowni opalanych węglem brunatnym. Pięć z ośmiu największych emitorów to niemieckie elektrownie. Najwięcej rtęci w skali jednej elektrowni jest jednak emitowane w Elektrowni Bełchatów. Poniżej wskazano europejskie elektrownie emitujące najwięcej rtęci, w nawiasie podano roczną wartość emisji (Lazarus 2018):

- Bełchatów (2,82 Mg) (Polska);
- Jänschwalde (743 kg) (Niemcy);
- Neurath (575 kg) (Niemcy);

- Lippendorf (538 kg) (Niemcy);
- Boxberg (512 kg) (Niemcy);
- Niederaußem (442 kg) (Niemcy);
- Drax (435 kg) (Anglia);
- Adamów (382 kg) (Polska).

4. Specjacje i formy rtęci występujące w sektorze energetycznym

4.1. Formy rtęci w węglach

Szacuje się, że średnia zawartość rtęci w węglach wynosi około 0,1 ppm. Występuje ona w formie elementarnej, związków organicznych oraz minerałów siarczkowych i selenkowych. Dużą część stanowi ta w postaci cynobru (HgS), rzadziej kalomelu (Hg_2Cl_2), lub związana jest z obecnością pirytu (FeS_2) (Strivastavai in. 2010; Wang i in., 2010; Yudovich i Ketris, 2005). Szacuje się, że rtęć związana z występowaniem pirytu może stanowić do 65-70% jej całkowitej ilości. Zawartość rtęci w węglach jest także ściśle związana z frakcją organiczną oraz innymi minerałami wpływającymi na zapopielenie i globalnie różni się znacząco, zazwyczaj mieszcząc się w zakresie 100-480 ppb (Park i in. 2008; Yudovich i Ketris 2005).

4.2. Specjacje rtęci w spalinach

Podstawowymi produktami spalania węgla są dwutlenek węgla (CO_2) i woda (H_2O). Dodatkowo powstają znaczne ilości zanieczyszczeń, takich jak dwutlenek siarki (SO_2), tlenki azotu (NO_x) i pierwiastki śladowe, takie jak rtęć (Padak, 2011). Spalanie węgla jest złożonym procesem, podczas którego zachodzi wiele reakcji prowadzących do rozkładu związków zawierających rtęć. Poprzez szereg homogenicznych (gaz-gaz) i heterogenicznych (gaz-faza stała) reakcji termochemicznych, rtęć uwalniana jest do gazów wylotowych. W zależności od typu spalanego węgla, a także warunków spalania, w gazach wylotowych występuje ona zasadniczo w trzech głównych formach chemicznych: gazowa rtęć elementarna – Hg^0 , rtęć w formie utlenionej – Hg^{2+} oraz rtęć związana z cząsteczkami stałymi – Hg^p (Gale i in. 2008; Lopez-Anton i in. 2010; Wang i in. 2010; Zhang i in. 2016). Według różnych źródeł średnia zawartość rtęci w polskich węglach bez podziału na rodzaje mieści się w przedziale 50-450 ppb (Burmistrz i in. 2008, 2014; Olkusiński 2007; Wojnar i Wisz 2006). Całkowita ilość rtęci w gazach wylotowych po procesach energetycznego spalania węgla mieści się zazwyczaj w zakresie 1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a najwyższe wartości stężenia - 6-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ występują podczas spalania lignitów i węgla sub-bitumicznych, które charakteryzują się wysoką zawartością Hg (Galbreath i in. 2005).

4.2.1. Rtęć elementarna – Hg⁰

Emisja, będąca efektem procesów energetycznego spalania węgla, ma znaczący udział w ilości rtęci elementarnej uwalnianej do atmosfery. Gazowa rtęć elementarna – Hg⁰ jest najbardziej stabilną chemicznie formą tego toksycznego pierwiastka. Stanowi także około 90% zawartości rtęci w atmosferze oraz 20-50% całości rtęci uwalnianej w procesach spalania węgla. W zależności od warunków środowiskowych czas obecności tej formy w atmosferze może wynosić od kilku godzin do około roku (Fu i in. 2012; Gustin i in. 2008; Lindberg i in. 2007). Rtęć elementarna jest bardzo trudna do usunięcia z gazów spalinowych z powodu jej nierozpuszczalności w wodzie, wysokiej lotności i obojętności chemicznej. Większość związków rtęci jest chemicznie niestabilna w temperaturze powyżej 700-800°C i rozpada się do formy elementarnej. W związku z tym niemal cała rtęć znajdująca się w węglach, w procesach ich spalania (w temperaturze 800 - 1000°C) uwalniana jest właśnie w formie Hg⁰ (Gale i in. 2008; Hall i in. 1991; Senior i in. 2000). Wraz ze wzrostem odległości od komory spalania i spadkiem temperatury gazów wylotowych forma ta reaguje z innymi składnikami tej mieszaniny i najczęściej utlenia się do postaci Hg²⁺, tworząc związki takie jak HgCl₂ lub HgO (Zhang i in. 2016).

4.2.2. Rtęć utleniona – Hg²⁺

Rtęć elementarna jest dominującą formą podczas procesu spalania, jednak w gazach wylotowych (na wylocie komina) forma utleniona Hg²⁺ stanowi 50-80% całości rtęci tam obecnej. Wynika to z procesów utleniania jakie zachodzą w kotle i ciągu spalin oraz w wyniku spadku temperatury. Hg²⁺ w strumieniu gazów wylotowych powstaje głównie w wyniku działania aktywnych atomów chloru pochodzących z HCl, Cl₂ lub HOCl (Senior i in., 2000). Cykl obecności i transformacji chloru został wskazany przez część badaczy jako główny czynnik determinujący procesy oksydacyjne rtęci w gazach wylotowych (Niksa i in. 2001). Procesy oksydacyjne, w tym reakcje homogeniczne i heterogeniczne, są napędzane przez równowagę termodynamiczną i ograniczane przez kinetykę reakcji (Widmer i in. 2000). Z kolei obecność SO₂ oraz NO w gazach wylotowych jest inhibitorem procesów oksydacyjnych rtęci przez Cl₂ (Sterling i in. 2004). Hg²⁺ jest formą rtęci dobrze rozpuszczalną w wodzie. Dzięki temu może zostać w relatywnie łatwy sposób usuwana poprzez zastosowanie procesów adsorpcyjnych, a także pośrednio podczas procesów mokrego odsiarczania spalin (*ang. WFGD – wet flue gas desulphurization*), selektywnej, katalitycznej redukcji (*ang. SCR – selective catalytic reduction*) i przy użyciu filtrów tkaninowych oraz elektrofiltrów (Yang i in. 2007).

Hg^{2+} uwalniana do atmosfery charakteryzuje się znacznie krótszym czasem obecności, rzędu godzin lub dni. Skutkuje to bardziej lokalnym oddziaływaniem na środowisko (Schroeder i Munthe 1998). Ze względu na wysoką reaktywność powierzchniową ta forma jest nazywana rtęcią reaktywną (*ang.: Reactive Mercury – RM*) (Rutter i Schauer, 2007). Badania termodynamiczne Senior i innych (2000) wykazały, że procesy utleniania rtęci rozpoczynają się, gdy temperatura spada poniżej 800°C , a całość rtęci zostanie utleniona, gdy temperatura dochodzi do 450°C (Senior i in., 2000).

4.2.3. Rtęć związana z cząsteczkami stałymi – Hg^{P}

Forma rtęci związana z cząsteczkami stałymi – Hg^{P} również jest określana jako bardzo reaktywna (Rutter i Schauer, 2007). Obecność Hg^{P} w gazach wylotowych jest silnie skorelowana z procesami oksydacyjnymi. W temperaturze rzędu $100\text{-}300^{\circ}\text{C}$ dominującą rolę odgrywają już procesy heterogeniczne, które nie tylko przyspieszają utlenianie Hg^0 , ale również powodują adsorpcję Hg^{2+} na cząsteczkach popiołów lotnych, tworząc w rezultacie Hg^{P} . Reakcje homogeniczne nie wpływają hamująco na procesy utleniania Hg^0 (Sterling i in. 2004; Zhang i in. 2016). Ta forma rtęci stanowi około 10% całości rtęci w gazach spalinowych i może być usunięta z wykorzystaniem relatywnie prostych narzędzi, takich jak: odpylacze elektrostatyczne (*ang. ESP – electrostatic precipitator*) czy filtry tkaninowe (*ang. FF – fabric filter*) (Padak, 2011).

Reasumując, największy wpływ na zawartość poszczególnych form rtęci w gazach spalinowych mają warunki, w jakich prowadzony jest proces spalania węgla. W temperaturze powyżej $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ jedyną termodynamicznie stabilną formą rtęci jest Hg^0 . Następnie, podczas ochładzania spalin w drodze między komorą paleniskową, a kominem następuje szereg reakcji, a w konsekwencji obecne są także inne formy rtęci. W temperaturze poniżej 400°C najbardziej stabilnym związkiem rtęci jest HgCl_2 (Pavlish i in., 2003). Poprzez reakcje z NH_3 z SCR/SNCR, HgCl_2 może ulegać redukcji do Hg^0 (Madsen, 2012; Meischen i in., 2004; Richardson i in., 2002). Redukcja HgCl_2 do Hg^0 może nastąpić także w wyniku adsorpcji na cząstkach stałych popiołów lotnych (Krishnan i in. 1997). W temperaturze $110\text{-}320^{\circ}\text{C}$ stabilne stają się również HgSO_4 i HgO , które powstają w reakcjach z innymi składnikami spalin (Madsen, 2012; Meischen i in., 2004).

5. Przegląd najnowszych rozwiązań w zakresie wytwarzania sorbentów zdolnych do usuwania Hg⁰ ze strumienia gazu.

Akty prawne narzucające nowe restrykcje dotyczące emisji rtęci, takie jak Konwencja Minamata (UNEP, 2013a) czy Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych (IED) wraz z konkluzjami BREF/BAT (European Council, 2010), zmuszają zarówno przemysł jak i środowiska naukowe do poszukiwania nowych, efektywnych rozwiązań, które pozwolą na znaczące obniżenie szkodliwych emisji rtęci. Jednym z rozwiązań proponowanych dla sektora energetycznego jest stosowanie sorbentów stałych posiadających zdolność do usuwania rtęci elementarnej ze strumienia gazu. Podczas ostatnich kilku dekad naukowcy testowali szerokie spektrum materiałów, spośród których część wykazywała obiecujące wyniki. Stwierdzono, że do najważniejszych cech materiałów o potencjale do usuwania rtęci należy zaliczyć dużą zdolność do adsorpcji oraz utleniania (Zhao i in. 2017). Do najistotniejszych ostatnimi czasy grup sorbentów można zaliczyć węgle aktywne i tlenki metali (Gao i in., 2013; Sjoström i in., 2010; Tan i in., 2012).

Głównym uzasadnieniem wyboru sorbentów opisanych poniżej była ich możliwa aplikacja w celu usuwania rtęci z gazów, potwierdzona poprzez przegląd literatury z uwzględnieniem aktualności danych i rangi czasopisma, w którym opublikowano badania. Najważniejsze i najbardziej obiecujące stałe sorbenty z szerszego spektrum materiałów zostały omówione poniżej (Kunecki i in. 2021).

5.1. Węgle aktywne

Węgle aktywne są dobrze poznanymi i relatywnie często stosowanymi sorbentami. W literaturze branżowej szeroko opisano i dyskutowano różne metody otrzymywania oraz modyfikacji węgli aktywnych, również w kontekście czynników mających największy wpływ na efektywność usuwania rtęci. Do czynników, które mają największy wpływ na finalny produkt należy zaliczyć tempo nagrzewania (szybkość zwiększania temperatury podczas produkcji danego materiału wyrażana np.: w °C/minutę), maksymalną temperaturę procesu, a także czas kontaktu z parą wodną (Manya 2012; Shewchuk i in. 2016). Pożądane właściwości węgli aktywnych zależą w znacznej mierze od fizykochemicznej specyfiki prekursorów aktywacji oraz wykorzystanej metody aktywacji – fizycznej lub chemicznej. Aktywacja fizyczna polega na poddaniu materiałów zawierających węgiel procesom karbonizacji w temperaturze od 500 do 900°C. Proces ten odbywa się w atmosferze obojętnej, po czym

następuje odpowiednia aktywacja poprzez zastosowanie takich substancji jak CO₂ czy para wodna. W przypadku aktywacji chemicznej materiały zawierające węgiel są poddawane procesom impregnacji związkami chemicznymi, np.: ZnCl₂, H₃PO₄ lub KOH, a następnie są wygrzewane w obojętnej atmosferze. Preferowaną metodą jest aktywacja chemiczna ze względu na osiąganą wyższą wydajność, możliwość zastosowania niższych temperatur, krótsze czasy aktywacji, ogólną prostotę mechanizmów oraz możliwość uzyskania struktur o stosunkowo dużej powierzchni właściwej, sięgającej nawet >2500 m²/g (Kumar i Jena 2016). Do najważniejszych cech węgli aktywnych prowadzących do ich szerokiej użyteczności należą: powierzchnia właściwa, gęstość oraz właściwości chemiczne tj. pH, zawartość popiołu i przewodnictwo. Rozwinięta powierzchnia właściwa oraz struktura mikroporów zwiększają zdolność węgli aktywnych do usuwania rtęci (Ahmed i Theydan, 2012; Demiral i in., 2008; Guo i Rockstraw, 2007). Węgłe aktywne mogą być otrzymywane z szerokiego spektrum materiałów – zarówno naturalnych jak i syntetycznych (Khadiran i in., 2015; Silva i in., 2010). Były też otrzymywane z odpadów przemysłowych (Baçaoui i in., 2001), włókna kokosowego (Namasivayam i Sangeetha, 2006), fusów z kawy (Kemp i in., 2015), łupin orzechowych (Eldien i in., 2016), łusek ryżu (Le Van i Luong Thi, 2014), odpadów z produkcji sago (Kadirvelu i in., 2004), a także odpadów po pirolizie opon (López i in., 2013). Możliwość uzyskiwania węgli aktywnych z tak szerokiego spektrum materiałów jest ich wielką zaletą. Jako największe wady wpływające na zastosowanie, zwłaszcza na wielką skalę, uznaje się wysoki koszt produkcji, niską termostabilność, a także skomplikowane procedury otrzymywania, modyfikacji i regeneracji (Xu i in. 2012).

Jednym ze zjawisk fizykochemicznych prowadzących do wiązania rtęci jest amalgamacja z metalami szlachetnymi (Brown i in., 1999). Zjawisko amalgamacji w kontekście wykorzystania węgli aktywnych do usuwania rtęci z gazu zostało opisane między innymi w pracy Rodríguez-Pérez i innych (Rodríguez-Pérez i in., 2011). W tym przypadku metalem zwiększającym zdolność sorbentu do wiązania rtęci jest złoto. Zjawisko amalgamacji rtęci i złota jest dobrze znane i zostało szeroko opisane w literaturze (Fiałkowski i in. 2004; Veiga i in. 2006). Materiałem wyjściowym był komercyjnie używany węgiel aktywny Norit RB3. Dla zwiększenia zdolności sorpcyjnej względem rtęci elementarnej poddano go impregnacji nanocząsteczkami złota. Zastosowano dwie metody impregnacji – pierwsza była prowadzona w alkoholu poliwinylowym (PVA), a druga w środowisku chlorku tetrakis-(hydroksymetylo)-fosfoniowego (THPC). Kolejną zmienną była koncentracja nanocząsteczek złota: 0,05% wag., 0,1% wag., 0,5% wag. i 1% wag. W eksperymentach usuwania rtęci wykorzystywano 0,08 g

sorbentu, gaz nośny stanowiła mieszanina powietrza i azotu, a przepływ ustalono na 0,5 dm³/minutę. Wyjściowe stężenie Hg⁰ wynosiło 100 µg/m³, a temperatura procesu usuwania była równa 120°C. Czas eksperymentu ustalono na 4320 minut. Tabela 7 przedstawia procentowe wyniki usuwania rtęci:

Tabela 7. Metoda aktywacji węgla aktywnego oraz stężenie złota (Rodríguez-Pérez i in., 2011).

Metoda aktywacji/ stężenie złota	0,05% wag.	0,1% wag.	0,5% wag.	1% wag.
PVA	30%	70%	60%	65%
THPC	50%	82%	67%	60%

Najwyższą efektywność usuwania Hg⁰ – 82%, uzyskała próbka aktywowana w środowisku THPC, a następnie impregnowana przy użyciu nanocząsteczek złota o stężeniu 0,1% wag. Jako główny mechanizm wiązania rtęci przez sorbent autorzy wskazali amalgamacje Hg⁰ ze złotem. Biorąc pod uwagę relatywnie niewielką naważkę próbek sorbentu, długi czas eksperymentu oraz wysokie stężenie wyjściowe rtęci w gazie nośnym – uzyskany wynik jest bardzo obiecujący. Największą wadą proponowanego rozwiązania jest koszt substancji zwiększającej powinowactwo sorbentu względem rtęci – nanocząsteczek złota.

Innym przykładem wykorzystania tego typu materiałów w procesach usuwania rtęci z gazów jest komercyjnie dostępny węgiel aktywny ACF (Jiangsu Sutong Carbon Fiber Co., Ltd.), który został poddany aktywacji tlenkiem ceru w pracy opisanej przez Fan i innych (Fan i in., 2010). Ilość substancji aktywującej mieściła się w zakresie od 2 do 15% wag. W eksperymentach usuwania rtęci używano 0,1 g sorbentu, gaz nośny stanowiła mieszanina O₂, N₂, NO, CO₂ oraz SO₂, a przepływ ustalono na 1 dm³/minutę. Test prowadzono w temperaturze 150°C w czasie 200 minut. Wyjściowe stężenie rtęci w gazie nośnym wynosiło 20 µg/m³. Otrzymane sorbenty osiągnęły skuteczność usuwania rtęci w przedziale od około 60% do 90%. Najwyższą skuteczność (około 90%) uzyskała próbka 6% CeO₂/ACF. W dalszej części badań autorzy testowali także wpływ innych czynników na efektywność usuwania Hg⁰ przez finalny sorbent, były to: temperatura kalcynacji (300, 400, 500°C), temperatura prowadzenia procesu (90, 120, 150, 180 i 210°C), zawartość w gazie nośnym NO (0, 400 oraz 800 ppm) oraz SO₂ (0 do 1000 ppm). Badania potwierdzają, że aktywacja tlenkami ceru zwiększa zdolność węgla aktywnego do usuwania rtęci poprzez generowanie szeregu grup funkcyjnych.

Kolejną perspektywiczną propozycją wykorzystania węgla aktywnych jest próba ich aktywacji poprzez impregnację roztworami o różnym stężeniu takich związków jak: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wang i in. 2016). Materiał wyjściowy do badań – węgiel aktywny w postaci granul długości ok. 7 – 9 mm i średnicy 5 mm – został zakupiony w Inner Mongolia's Kexing Carbon., Ltd. W eksperymentach usuwania rtęci gaz nośny stanowiła mieszanina N_2 , NO , SO_2 oraz CO_2 . Przepływ gazu ustalono na $1 \text{ dm}^3/\text{min}$, temperaturę prowadzenia badań na 110°C , a stężenie początkowe rtęci wynosiło $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Czas eksperymentu wyniósł 180 minut. Testowane materiały uzyskały efektywność usuwania Hg^0 w zakresie od ok. 40 do ok. 90%. Najwyższą efektywność – 89,29%, uzyskała próbka $\text{Fe}_3\text{Ce}_3/\text{AC}$, gdzie stosunek Fe_2O_3 do CeO_2 wynosił 1:2, a całkowity procent masowy mieszanki tlenków Fe-Ce wynosił 6%. Dodatkowo testowano także wpływ kolejnych czynników na efektywność usuwania rtęci: badano wpływ temperatury w jakiej odbywa się proces usuwania Hg^0 ($50\text{-}200^\circ\text{C}$) oraz efekt poszczególnych komponentów gazu nośnego takich jak O_2 , NO i SO_2 . Autorzy wskazali procesy adsorpcyjne i utlenianie jako mechanizmy odpowiedzialne za skuteczność usuwania rtęci.

Przykładem wykorzystania związków ceru do modyfikacji węgla aktywnych w celu zwiększenia ich zdolności do wiązania Hg^0 jest również praca Wu i innych (Wu i in., 2017). Materiał startowy stanowił węgiel aktywny zakupiony w Shanghai Xinhui Activated Carbon Co., Ltd. Materiał poddano aktywacji tlenkiem ceru oraz związkami manganu. Stężenie CeO_2 wynosiło odpowiednio 1, 3, 5 oraz 7% wag., a stosunek masowy ceru do manganu wynosił 0,7. W eksperymentach usuwania rtęci złoża sorbentu stanowiło 0,1 g materiału aktywnego oraz 1 g piasku kwarcowego. Gaz nośny stanowił sztuczny gaz mający symulować warunki prawdziwego gazu spalinowego powstającego w wyniku spalania węgla. Przepływ ustalono na $1,5 \text{ dm}^3/\text{minutę}$, podczas gdy temperatura procesu wynosiła $119,85^\circ\text{C}$. Początkowe stężenie Hg^0 wynosiło $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast czas eksperymentu wyniósł 180 minut. Testom poddano jedynie próbki po aktywacji. Efektywność usuwania rtęci wahała się między 52 a 90%. Najwyższy wynik osiągnęła próbka 3% $\text{CeO}_2\text{-Mn}(0,7)/\text{AC}$. Mechanizm wychwytywania rtęci polegał na wiązaniu jej w obecności CeO_2 i MnO_x , gdzie Ce^{4+} i Mn^{4+} uwalniały tlen sieciowy i pobudzały utlenianie Hg^0 .

Xie i inni (Xie i in., 2015) również wykorzystali cer i mangan w celu modyfikacji węgla aktywnego metodą impregnacji. Materiał wyjściowy został zakupiony w Inner Mongolia's Kexing Carbon Co., Ltd. Podczas procesu aktywacji stosunek Mn do Ce we wszystkich próbkach wynosił 1:1, a stężenie tlenków Mn i Ce wynosiło odpowiednio 2, 4, 6, 8 oraz

10% wag. W celach porównawczych węgiel aktywny został także poddany niezależnie aktywacji cerem i manganem. W eksperymentach usuwania rtęci wykorzystywano 18 g danego sorbentu – były to naważki znacznie większe niż w przypadkach opisanych wcześniej. Gaz nośny stanowiła mieszanina O₂ oraz N₂, a przepływ był równy 1 dm³/minutę. Temperatura procesu wynosiła 190°C, wyjściowe stężenie Hg⁰ było równe 80 µg/m³, a czas eksperymentu ustalono na 180 minut. Autorzy zaobserwowali bardzo obiecujące wyniki. Próbki MnCe₂/4/6/8/10/AC osiągnęły odpowiednio 89%, 92%, 93%, 91% oraz 90% efektywności usuwania rtęci. Należy jednak pamiętać, że w tym przypadku wykorzystano znacznie większe naważki sorbentów w porównaniu do prac opisanych wcześniej. W dalszej części badań autorzy badali także wpływ innych czynników na efektywność usuwania Hg⁰ tj. temperatury procesu (od 100 do 250°C) oraz stężenia indywidualnych komponentów gazu nośnego (O₂, SO₂, NO i H₂O). Wśród mechanizmów odpowiedzialnych za wiązanie rtęci autorzy wyszczególnili adsorpcję i utlenianie ze szczególnym uwzględnieniem pozytywnego wpływu tlenu sieciowego oraz grup OH.

Kolejny przykład wykorzystania węgla aktywnych w procesach oczyszczania gazów z Hg⁰ to praca Chen i innych (Chen i in. 2018). Materiał wyjściowy został zakupiony w Gongyi Zhongya Purifying Water Materials Co., Ltd; a następnie aktywowany przy użyciu związków kobaltu oraz ceru. Podczas modyfikacji wykorzystano metodę impregnacji w roztworach (Co(NO₃)₂·6H₂O) i M(NO₃)_x·yH₂O (M = cer). W eksperymentach usuwania Hg⁰ wykorzystywano jeszcze większe niż poprzednio naważki sorbentu – 20 g. Gaz nośny stanowiła mieszanina HCHO, O₂ oraz N₂, a wartość przepływu oscylowała między 0,5 a 1 dm³/minutę. Eksperyment prowadzono w temperaturze od 110 do 310°C. Wyjściowe stężenie rtęci wynosiło 90 µg/m³, a czas eksperymentu ustalono na 4000 minut. Efektywność usuwania rtęci wahała się od 38% dla próbki surowego węgla aktywnego do około 70% dla próbki Co₈Ce₃/AC. W dalszej części badań testowano wpływ obecności poszczególnych komponentów gazu nośnego na efektywność usuwania rtęci. Katalityczne utlenianie zostało wskazane jako główny mechanizm odpowiedzialny za wychwytywanie Hg⁰.

5.2. Biokarbonizaty

Biokarbonizaty to rodzaj stałych substancji węglistych otrzymanych w procesie karbonizacji biomasy, który z technicznego punktu widzenia jest powolnym procesem pirolizy. Biomasa jest poddawana ogrzewaniu w środowisku beztlenowym lub przy znacznym

ograniczeniu tlenu. Typowe temperatury otrzymywania biokarbonizatów wahają się między 400 a 600°C (Yi i in. 2017). Biokarbonizaty ze względu na podobieństwo niektórych właściwości z węglami aktywnymi, mogą także znajdować potencjalne zastosowanie w procesach usuwania rtęci z gazów.

W pracy Liu i innych (Liu i in., 2018) wykorzystano źródło biomasy w postaci oceanicznych wodorostów. W badaniach wykorzystano dwa rodzaje wodorostów uzyskanych z Weihai w Prowincji Shandong w Chinach: *Sargassum* oraz *Enteromorpha*. Uzyskane z nich materiały zostały poddane impregnacji przy użyciu halogenku potasu w postaci jodku potasu (KI). Autorzy wskazują, że temperatura pirolizy = 800°C pozwoliła na uzyskanie zdecydowanie lepszych parametrów teksturalnych niż w przypadku niższych testowanych temperatur (400 oraz 600°C). Otrzymane biokarbonizaty charakteryzowały się relatywnie słabymi właściwościami teksturalnymi. W eksperymentach usuwania rtęci wykorzystywano 0,08 g danego karbonizatu oraz 0,92 g piasku kwarcowego. Gaz nośny stanowiła mieszanina O₂, NO, SO₂, H₂O oraz N₂, przepływ ustalono na 0,85 dm³/minutę, natomiast temperatura procesu wynosiła 80°C. Wyjściowe stężenie Hg⁰ było równe 60 µg/m³. Czas eksperymentu ustalono na 80 minut. Efektywność usuwania rtęci oscylowała między 25% a około 90%. Najniższe wartości (około 25% i 35%) uzyskały surowe karbonizaty. W obydwu przypadkach – karbonizatów otrzymanych z *Sargassum* oraz *Enteromorpha*, najwyższą efektywność usuwania rtęci wykazały próbki aktywowane przy użyciu 3% wag. KI. Było to odpowiednio około 90% oraz około 85%. W dalszej części badań testowano wpływ innych czynników na efektywność usuwania rtęci: temperatury prowadzenia procesu (80, 120 oraz 160°C), użycia innych halogenków jako substancji aktywujących – KCl oraz KBr, oraz poszczególnych komponentów gazu nośnego. Adsorpcja została wskazana jako główny mechanizm odpowiedzialny za wychwytywanie rtęci. Zastosowanie szeroko dostępnej biomasy oceanicznej sprawia, że produkcja powyższych sorbentów mogłaby być efektywna z ekonomicznego punktu widzenia.

Yang i inni (Yang i in. 2018) wykorzystali również wodorosty z rodzaju *Sargassum* w celu wytworzenia karbonizatu mogącego usuwać Hg⁰ ze strumienia gazu. Karbonizaty otrzymano w procesie pirolitycznym w temperaturach 400, 600 oraz 800°C – próbki nazwano S4, S6 oraz S8. Próbka S8 uzyskała najlepsze właściwości teksturalne i została wytypowana do dalszych badań. Próbkę aktywowano przy użyciu NH₄Br w stężeniu 1,5 oraz 9% wag. Próbki po aktywacji nazwano S8Br1, S8Br5 oraz S8Br9. W eksperymentach usuwania rtęci wykorzystywano 0,25 g uzyskanego sorbentu oraz 1,5 g piasku kwarcowego. Gaz nośny

stanowiła mieszanina O₂, NO, SO₂, H₂O oraz N₂, przepływ ustalono na 0,9 dm³/minutę, z kolei temperatura procesu wyniosła 120°C. Wyjściowe stężenie Hg⁰ było równe 60 µg/m³, a czas eksperymentu ustalono na 70 minut. Próbki surowych karbonizatów: S4, S6 oraz S8 uzyskały niskie efektywności usuwania Hg⁰, odpowiednio: 12, 14 oraz 29%. Znacznie wyższe rezultaty zaobserwowano dla próbek aktywowanych: S8Br1, S8Br5 oraz S8Br9, odpowiednio: 78; 91 oraz 98%. W dalszej części badań testowano wpływ temperatury prowadzenia procesu jak też efekt indywidualnych komponentów gazu nośnego. Wytwarzanie HgBr₂ oraz adsorpcja zostały wskazane jako główne mechanizmy odpowiedzialne za usuwanie rtęci w tych badaniach.

Odpadowa biomasa pochodząca z produkcji ryżu została wykorzystana jako substrat do wytworzenia karbonizatów w pracy Xu i innych (Xu i in. 2018). Słoma stanowiąca główny substrat została pobrana w Xuzhou w prowincji Jiangsu w Chinach. Ten typ biomasy jest często wykorzystywany w procesach pirolizy. W tym przypadku 2 g słomy poddano pirolizie w atmosferze azotu, w temperaturze 600°C, przez 20 minut. Otrzymany karbonizat poddano modyfikacji z wykorzystaniem związków miedzi i ceru metodą impregnacji wspomaganą ultradźwiękami. We wcześniejszych badaniach wykazano, że tlenki miedzi wykazują wysoką aktywność katalityczną i stabilność w procesach utleniania rtęci w niskich temperaturach, zwiększając zdolność sorbentów do usuwania Hg⁰ (Xu i in. 2014; Yamaguchi i in. 2008). W procesie impregnacji wykorzystano różne ilości azotanów miedzi i ceru. Próbki oznaczono jako CuCe χ (γ)/RSU (t), gdzie χ oznacza całkowite stężenie molowe (mol/dm³) azotanu miedzi i azotanu ceru w roztworze powstałym w wyniku impregnacji, γ oznacza stosunek molowy Cu do Ce, a U oznacza zastosowanie ultradźwięków. Temperatura kalcynacji była równa 260°C. W eksperymencie usuwania Hg⁰ złożę sorbentu stanowiło 0,3 g danej próbki (RS, CuCe_{0,18(1/5)}/RS(240) i CuCe_{0,18(1/5)}/RSU(240)) oraz 4 g piasku kwarcowego. Jako gaz nośny zastosowano mieszaninę N₂, O₂, SO₂ oraz NO, a przepływ ustalono na 0,8 dm³/minutę. Temperatura procesu usuwania rtęci z gazu wyniosła 130°C, natomiast wyjściowe stężenie rtęci było równe 50 µg/m³. Czas eksperymentu zaplanowano na 80 minut. Najniższą efektywność usuwania Hg⁰ zaobserwowano dla próbki surowego karbonizatu (RS), wyniosła ona zaledwie 8,60%. Próbka po impregnacji (CuCe_{0,18(1/5)}/RS(240)) osiągnęła 32,01%, a próbka z dodatkowym etapem wspomaganie impregnacji ultradźwiękami usuwała rtęć z efektywnością 67,45%. Procesy adsorpcyjne zostały wskazane przez autorów jako główny mechanizm odpowiedzialny za wychwytywanie rtęci. W dalszej części badań autorzy testowali także efekt innych stosunków molowych Cu:Ce (1:1, 1:3), temperatury prowadzenia procesu usuwania rtęci z gazu (110, 150 oraz 170°C), temperatury kalcynacji (200, 220, 240, 280 oraz

300°C) oraz wpływu indywidualnych komponentów gazu nośnego. Podobnie jak w poprzednim przypadku, warto zaznaczyć możliwą efektywność ekonomiczną, ze względu na wykorzystanie odpadowego materiału jako głównego substratu oraz możliwość regeneracji i ponownego wykorzystania sorbentu. Dlatego może istnieć szersze zainteresowanie tym rozwiązaniem.

Wang i inni (Wang i in. 2018) wykorzystali szerokie spektrum odpadów z biomasy do uzyskania karbonizatu. Jako substrat wykorzystano słomę będącą odpadem po produkcji: ryżu (R6), tytoniu (T6), kukurydzy (C6), pszenicy (W6), prosa (M6) oraz czarnej fasoli (B6). Pirolizę prowadzono w atmosferze czystego azotu w temperaturze 600°C. 10 g naważki odpadów ze słomy zostało najpierw przemyte w wodzie dejonizowanej, a następnie przesiane do frakcji 100 – 200 µm. W celu aktywacji karbonizatu poprzez zwiększenie liczby aktywnych centrów (Cl) zastosowano nietermiczną metodę plazmową z wykorzystaniem chloru (Cl). W eksperymentach usuwania Hg^0 z gazu wykorzystywano 0,05 g naważki danego sorbentu, gaz nośny stanowiło powietrze, a przepływ ustalono na 2 dm³/minutę. Temperatura procesu wyniosła 150°C, a początkowe stężenie Hg^0 było równe 20 µg/m³. Surowe karbonizaty wykazały bardzo niską efektywność usuwania rtęci (0 - ~ 2,5%). Wśród próbek po aktywacji najwyższy wynik zanotowano dla T6Cl (55,8%), a kolejno: 35% dla R6Cl, 35% dla M6Cl, 20% dla W6Cl, 15% dla C6Cl oraz 0 – 1% dla B6Cl. W przypadku aktywacji próbki T6 nastąpiło 36-krotne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej. Wskazuje to, że proponowana procedura aktywacji mogłaby być skutecznym sposobem na zwiększenie zdolności sorpcyjnej niektórych materiałów na bazie biomasy. Można stwierdzić, że zastosowana modyfikacja zwiększa liczbę grup C-Cl na powierzchni karbonizatu oraz, że grupy Cl działają jako centra aktywne, które zwiększają skuteczność usuwania Hg^0 .

Biomasa w postaci szyszek sosny, została wykorzystana do wytworzenia karbonizatu w pracy Yi i innych (Yi i in. 2018). Biomase utarto, przemyto w wodzie dejonizowanej oraz przesiano do frakcji 149 – 177 µm. Piroliza była prowadzona w atmosferze azotu, w temperaturze 500°C, przez 90 minut, przy prędkości nagrzewania 5°C/minutę. W następnym kroku otrzymany karbonizat impregnowano w 30% roztworze H₂O₂ (1 g karbonizatu na 10 ml roztworu). Następnie próbki przemyto w wodzie dejonizowanej i suszono przez 18 godzin w temperaturze 105°C. W efekcie otrzymano karbonizat aktywowany nadtlakiem wodoru (HBC). Roztwory Mn(NO₃)₂ i/lub Cu(NO₃)₂·3H₂O zostały użyte do aktywacji metodą impregnacji. Następnie karbonizaty wygrzewano przez 4 godziny w temperaturze 500°C, w atmosferze azotu. Otrzymane próbki oznaczono jako ACu_xMn_y/HBC, gdzie x i y odnoszą się

do stosunku molowego Cu:Mn ($x:y = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$ i $1:5$) i A oznacza całkowity procent masowy tlenków metali w próbkach (HBC + całkowita masa tlenków metali). Wyniki wskazują, że próbka 12%CuMn/HBC wykazała najwyższą skuteczność usuwania HCHO i Hg⁰ w 175°C, osiągając efektywność usuwania odpowiednio 89% i 83%.

Wykorzystanie odpadów z biomasy do produkcji wysokosprawnych sorbentów rtęciowych wydaje się być bardzo dobrym pomysłem z ekonomicznego punktu widzenia ze względu na niski koszt substratów (Oni i in. 2019). Po dopracowaniu technologii mogą pojawić się możliwości szerszego zastosowania. Koszty produkcji biomasy w Polsce są zdecydowanie niższe niż w innych krajach Europy. Wynoszą one rocznie (€/ha): Polska - 235, Szwecja - 499, Północna Irlandia - 445 oraz Dania – 436. Z kolei przykładowo, ceny zrębków wierzby kształtują się następująco (€/MWh bez VAT): Austria – 16,5; Dania 17,0; Finlandia 9,8; Francja – 14,6, Niemcy – 8,6 oraz Szwecja 12,0 (Ekoenergia.pl, 2020).

5.3. Struktury metalo-organiczne – MOFs

Struktury metalo-organiczne – (*ang. metal-organic framework*) „MOF”, to porowate, strukturalnie zróżnicowane materiały zbudowane z koordynacyjnie związanych jonów metali z organicznymi mostkami lub ligandami mostkującymi. Elementami MOF-ów mogą też być jednostki SBU, takie jak w przypadku zeolitów. Wiązanie zachodzi poprzez koordynację, dając otwarte struktury, które wykazują wyjątkowe cechy trwałej porowatości, stabilności strukturalnej oraz relatywnie wysokich wartości powierzchni właściwej i objętości porów. Materiały wytworzone na Uniwersytecie Northwestern, nazwane NU-109 oraz NU-110, osiągnęły wartości powierzchni właściwej około 7000 m²/g. Obecność długich łączników organicznych prowadzi do stosunkowo dużej porowatości. MOF charakteryzują się dużymi pojemnościami magazynowania, znacznymi powierzchniami adsorpcyjnymi oraz potencjałem do dalszego modyfikowania, dzięki czemu otwierają się możliwości ich szerokiego wykorzystania, między innymi w procesach usuwania rtęci z gazów (Furukawa i in., 2013; Lu i in., 2014).

W pracy Chen i innych (Chen i in. 2018) opisano syntezę materiału typu MOF na bazie kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego (H₃BTC). W trakcie syntezy został on poddany modyfikacji przy użyciu Cu(NO₃)₂·3H₂O w celu nadania zdolności sorpcyjnej względem Hg⁰. W eksperymencie usuwania rtęci wykorzystywano 0,02 g sorbentu. Gaz nośny stanowiła mieszanina O₂, HCl, SO₂, NO i H₂O. Przepływ gazu ustalono na 0,35 dm³/minutę. Test

proawodono w temperaturze 150°C. Wyjściowe stężenie rtęci wynosiło 200 µg/m³, natomiast czas eksperymentu 120 minut. Efektywność usuwania Hg⁰ ze strumienia gazu oscylowała między 93 a 96%. W dalszej części badań autorzy podjęli próbę zbadania wpływu innych czynników na efektywność usuwania rtęci: temperatury procesu (25, 50, 75, 100, 200 oraz 250°C), zawartości HCl i O₂ oraz zastosowania szeregu wariantów z różnymi komponentami gazu nośnego. Jako główne mechanizmy odpowiedzialne za usuwanie rtęci z gazu autorzy wskazali utlenianie Hg⁰ do HgO w obecności aktywnego tlenu oraz powstawanie HgCl₂ dzięki obecności aktywnego chloru, gdy w gazie nośnym występuje HCl.

UiO-67 MOF oraz ZrO₂ zostały użyte jako materiały wyjściowe w syntezie sorbentów zdolnych do usuwania Hg⁰ oraz NO w pracy Zhang i innych (Zhang i in. 2017). Finalne, aktywowane materiały zostały uzyskane po impregnacji materiałów wyjściowych w etanolowych roztworach Ce(NO₃)₂ oraz Mn(NO₃)₂. Dokładna procedura została opisana we wcześniejszej publikacji (Zhu i in., 2015). W procesie aktywacji zastosowano stosunek masowy Mn:Ce = 1, a Mn i Ce stanowiły 5% wag. otrzymanego materiału. Proces aktywacji spowodował obniżenie wartości parametrów teksturalnych. Tak jak w innych przypadkach przypuszczalnie Mn i Ce zablokowały część przestrzeni porowych w strukturze metalo-organicznej. W eksperymentach usuwania rtęci stosowano 1 g danego sorbentu, gaz nośny stanowiła mieszanina O₂, NO, NH₃ oraz N₂. Przepływ gazu ustalono na 0,35 dm³/minutę. Proces usuwania Hg⁰ oraz NO prowadzono w temperaturze 300°C. Wyjściowe stężenie rtęci w gazie wynosiło 35 µg/m³, a czas eksperymentu zaplanowano na 120 minut. Nieaktywowany UiO-67 MOF osiągnął najniższą efektywność usuwania rtęci (20%), próbka aktywowana – MnCe@MOF osiągnęła wynik 95%. Mimo słabych właściwości teksturalnych bardzo dobry wynik (80%) osiągnęła także próbka MnCe@ZrO₂. Autorzy próbowali także wskazać optymalną temperaturę prowadzenia procesu usuwania Hg⁰ i NO przy użyciu proponowanych sorbentów. Testy prowadzono w 100, 200, 250, 300 oraz 350°C. Badano także wpływ obecności tlenu w gazie nośnym (0 oraz 5%). Warto nadmienić, że materiał MnCe@ZrO₂ wykazał znaczny potencjał do usuwania NO – zwiększa to zdecydowanie jego atrakcyjność pod kątem komercjalizacji. Z kolei MnCe@MOF był poddawany procesowi regeneracji, która tylko w nieznacznym stopniu obniżyła jego właściwości. Autorzy wskazali adsorpcję oraz katalityczne utlenianie Hg⁰ do HgO jako główne mechanizmy wspomagające usuwanie rtęci z gazu.

Zhao i inni (Zhao i in. 2018) opisali wykorzystanie dwóch materiałów Mil-101(Cr) oraz UiO-66 MOF w eksperymencie usuwania rtęci z gazu nośnego. Synteza tych materiałów była

prowadzona zmodyfikowaną metodą opisaną przez Bromberga i innych (2012) (Bromberg i in., 2012). Do syntezy i aktywacji użyto: nonahydratu azotanu chromu ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, >99%), kwasu 1,4- benzenodikarboksylowego (H_2BDC , 99%), N,N-dimetyloformamidu (DMF, 99,5%) oraz kwasu octowego (CH_3COOH , >99,5%). W eksperymentach usuwania rtęci stosowano po 0,02 g naważki danego sorbentu. Gaz nośny stanowiła mieszanina O_2 i N_2 , a przepływ ustalono na 0,5 $\text{dm}^3/\text{minutę}$. Temperatura procesu wynosiła 250°C. Wyjściowe stężenie rtęci było bardzo wysokie, równe 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Czas eksperymentu zaplanowano na 500 minut. Mając na uwadze długi czas testu i bardzo wysokie stężenie początkowe rtęci, Mil-101(Cr) osiągnął bardzo wysoką efektywność usuwania Hg^0 na poziomie 85%. W przypadku UiO-66 MOF było to około 50%. Autorzy zbadali także wpływ temperatury procesu oraz dawki tlenu (0, 4, 8%) w gazie nośnym na efektywność usuwania Hg^0 . Dowiedziono, że wzrost temperatury oraz zwiększanie dawki tlenu powodowały wzrost efektywności. Bazując na wynikach z XPS oraz Hg-TPD autorzy wskazali, że efektywność usuwania jest silnie skorelowana z ilością Cr^{3+} . Otrzymane materiały uzyskały obiecujące wyniki w eksperymentach usuwania rtęci elementarnej. Wysoka stabilność chemiczna i termiczna to istotne zalety proponowanego rozwiązania, które mogą mieć wpływ na jego szerszą aplikację.

5.4. „Inne przykłady sorbentów”

Poniżej przedstawiono kilka przykładów sorbentów stałych, które nie zostały przyporządkowane do większych grup materiałów. Jednakże innowacyjne podejście autorów i obiecujące wyniki skłaniają do zamieszczenia ich w przeglądzie najnowszych rozwiązań w zakresie stałych sorbentów zdolnych do wychwytywania rtęci elementarnej ze strumienia gazu nośnego (Kunecki i in. 2021).

Yang i inni (Yang i in. 2018) wykorzystali odpad powstający w procesie Bayera podczas produkcji aluminium. Czerwony szlam (RM, *ang. Red Mud*) powstaje w wyniku ekstrakcji aluminium z boksytów. Zawiera tlenki żelaza, tytanu oraz różne związki krzemu. W przypadku opisywanych badań odpad pochodził z Liaocheng w prowincji Shaandong w Chinach. Autorzy wskazują, że corocznie powstaje około 160 mln Mg tego odpadu w skali świata, a całkowita ilość składowanego czerwonego szlamu może sięgać 2500 mln Mg. Tego typu składowiska są znacznym obciążeniem dla środowiska. W przypadku opisywanych badań odpad został najpierw wysuszony, a następnie poddany mieleniu i przesiewaniu do frakcji <50 μm . Kolejno przeprowadzono modyfikację metodą impregnacji halogenkami potasu tj.: KI oraz

KBr. Stężenia halogenków wynosiły 0,5% wag, 1% wag. oraz 3% wag. W eksperymentach usuwania rtęci ze strumienia gazu stosowano 0,2 g naważki danego sorbentu. Gaz nośny stanowiła mieszanina SO₂, NO, pary wodnej, O₂ i N₂. Przepływ strumienia gazu ustalono na 0,9 dm³/minutę. Temperatura procesu wyniosła 120°C, a wyjściowe stężenie rtęci elementarnej było równe 60 µg/m³. Czas eksperymentu ustalono na 90 minut. Tabela 8 przedstawia wartości efektywności usuwania Hg⁰ przez dany sorbent. Autorzy wskazali adsorpcję na powierzchni zmodyfikowanego sorbentu, chemisorpcję oraz utlenianie jako główne mechanizmy odpowiedzialne za usuwanie rtęci ze strumienia gazu nośnego.

Tabela 8. Wyniki eksperymentów usuwania Hg⁰ (Yang i in. 2018).

Sorbent	RM	RMI0,5	RMI1	RMI3	RMB0,5	RMB1	RMB3
Efektywność usuwania Hg⁰ (%)	13,8	83,2	-	94,3	51,3	-	67,1

W pracy Xu i innych (Xu i in. 2018) wykorzystano glukozę jako źródło węgla do hydrotermalnej syntezy sorbentu o charakterze trójwymiarowych węglowych sfer (CS – *ang. Carbon Spheres*). W celu otrzymania materiału 5 g glukozy rozpuszczano w 0,1 dm³ wody. Następnie ogrzewano tak spreparowany wsad w temperaturze 200°C przez 10 godzin. Kolejny produkt przemyto trzykrotnie w wodzie dejonizowanej i suszono przez 12 godzin w temperaturze 105°C. Dla uzyskania MnO₂/CS wykorzystano 1 g wcześniej wytworzonego materiału, rozpuszczono go w wodzie z zastosowaniem ultradźwięków (30 minut). W dalszym etapie użyto 5 molowego roztworu MnSO₄·H₂O (+ 3 godziny mieszania), a następnie KMnO₄ (+ 1 godzina mieszania). Tak przygotowana mieszanina została umieszczona w teflonowym reaktorze i wygrzewana w 160°C przez 12 godzin. Po tym czasie produkt został przemyty i suszony przez kolejne 12 godzin w temperaturze 80°C. α-MnO₂ został uzyskany przy użyciu tej samej procedury, lecz bez użycia sfer węglowych. W eksperymencie usuwania rtęci z gazu nośnego stosowano 0,03 g danego sorbentu. Gaz nośny stanowił czysty azot, a jego przepływ ustalono na maksymalnie 0,5 dm³/minutę. Eksperyment prowadzono w temperaturze 150°C, a jego czas wyniósł 600 minut. Surowa próbka CS osiągnęła efektywność usuwania rtęci z gazu na poziomie 12%. Zdecydowanie wyższe wartości efektywności osiągnęły próbki α-MnO₂ oraz MnO₂/CS, było to odpowiednio 91,73 oraz 95,6%. Biorąc pod uwagę małe naważki próbek, relatywnie wysokie stężenie wyjściowe Hg⁰, a także długi czas eksperymentu można te wyniki uznać za bardzo obiecujące. W dalszej części badań autorzy testowali także wpływ innych czynników, np.: temperatury prowadzenia eksperymentu (100-350°C). Wykazano, że wraz ze wzrostem temperatury spada efektywność usuwania rtęci przez α-MnO₂ (64,8% w 250°C,

56,85% w 300°C oraz 28% w 350°C). Podobny trend zaobserwowano dla próbki MnO₂/CS (72,16% w 300°C oraz 30,6% w 350°C). Pokazuje to, że tak wysokie temperatury niekorzystnie wpływają na przebieg procesu w materiałach na bazie tlenku manganu. Jako główne mechanizmy odpowiedzialne za wychwytywanie rtęci zidentyfikowano procesy adsorpcji i utleniania.

Zeolity również znajdują zastosowanie w procesach wychwytywania rtęci z gazów. Ze względu na fakt, że ten rodzaj sorbentów jest syntezowany i modyfikowany w ramach pracy doktorskiej, szerszy opis ich charakterystyki, a także przykłady wykorzystania zostały zamieszczone w Rozdziale 6.3.3. *Wybrane właściwości zeolitów oraz możliwości ich zastosowań.*

6. Zastosowanie surowców odpadowych z sektora energetycznego jako substratów w syntezie potencjalnych sorbentów do wychwytywania gazowych form rtęci w strumieniu gazu nośnego

6.1. Uboczne produkty spalania węgla

Uboczne produkty spalania (UPS) to substancje mineralne powstające podczas spalania węgla w kotłach energetycznych lub podczas innych procesów energetycznych. Wśród głównych substancji zaliczanych do UPS można wskazać popiół lotny, popiół denny, żużel, stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych oraz produkty odsiarczania spalin (Niewiadomski i in., 2019; Rytelewska-Chilczuk, 2017).

Uboczne produkty spalania, aby mogły zostać ponownie wykorzystane, muszą charakteryzować się odpowiednimi parametrami jakościowymi, a także spełniać określone normy. Ustawa o Odpadach z 14 grudnia 2012 (Dz.U. 2013 poz.21, 2016) charakteryzuje produkt uboczny jako: „przedmiot lub substancje, powstające w wyniku procesu produkcyjnego, którego podstawowym celem nie jest ich produkcja”. Żeby dana substancja została zakwalifikowana jako produkt uboczny, obligatoryjnie musi spełniać konkretne kryteria. Przede wszystkim jest to zapewnienie dalszego jej użycia bezpośrednio, bez dalszego przetwarzania, innego niż normalna praktyka przemysłowa. Wytwarzanie produktów ubocznych jest integralną składową procesu produkcyjnego, stanowi także spełnienie szeregu wymagań, również prawnych, w zakresie produktu, ochrony środowiska, życia i zdrowia ludzi, dla dalszego wykorzystania, które nie przyczynia się do negatywnego oddziaływania ani na środowisko, ani na życie, czy też zdrowie ludzi (Dz.U. 2013 poz.21, 2016; Niewiadomski i in., 2019).

Według danych ECOBA (*ang. European Coal Combustion Products Association*) w krajach Unii Europejskiej w 2016 roku wyprodukowano ponad 105 mln Mg ubocznych produktów spalania. Ponad 88 mln Mg stanowiły popioły, z kolei ponad 21 mln Mg zaliczono do produktów odsiarczania spalin. W skali całego kontynentu europejskiego w 2016 roku wyprodukowano ponad 145 mln Mg UPS, na co składało się ponad 124 mln Mg popiołów i ponad 21 mln Mg produktów odsiarczania spalin (European Coal Combustion Products Association, 2016). Polski sektor energetyczny w dalszym ciągu oparty jest na procesach spalania węgla. W związku z tym, w skali Europy, Polska jest jednym z największych wytwórców ubocznych produktów spalania. Dane Głównego Urzędu Statystycznego wskazują, że w Polsce średnio co roku powstaje około 23 mln Mg ubocznych produktów spalania.

Niestety, dotychczas nie udaje się zagospodarować całości produkowanych corocznie UPS. Precyzyjne scharakteryzowanie UPS, które w dużej mierze jest obecnie zależne od praktyki i przyjętego sposobu klasyfikacji, stanowi główny problem wpływający na efektywność ich ponownego wykorzystania (Rytelewska-Chilczuk, 2017; Zamorowska, 2020).

Technologiczne procesy spalania węgla kamiennego i brunatnego są jednym z głównych antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń środowiska. Generowane są one przez emisję stałych oraz gazowych, toksycznych i nietoksycznych substancji. Ze względu na sposób zachowania podczas procesu spalania, w węglach wydziela się substancję palną oraz niepalną. Na substancję palną składają się węglowodory oraz związki organiczne, w których skład wchodzi siarka, tlen i azot. Niewielki udział w części palnej mają także niektóre nieorganiczne siarczki. Jako część niepalna klasyfikowana jest wilgoć oraz substancje mineralne. Większość substancji mineralnych zawartych w węglach (10-60%) związana jest z kilkoma grupami minerałów (Lorenz, 2005). Są to:

- minerały ilaste: głównie kaolinit - $(Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8)$ i illit - $K_{0,6-0,85}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$;
- węglany: kalcyt – $CaCO_3$, syderyt – $FeCO_3$, dolomit – $CaMg(CO_3)_2$;
- tlenki: głównie kwarc – SiO_2 oraz hematyt – Fe_2O_3 ;
- siarczki: piryt i markasyt – FeS_2 ;
- siarczany: gips - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ i anhydryt - $CaSO_4$;
- minerały solne, np.: halit – $NaCl$.

Oprócz wskazanych wyżej, na substancję mineralną zawartą w węglach może składać się około 30 innych związków – będących wcześniej związanymi z substancją organiczną węglotwórczą. Związki te mają jednak marginalne znaczenie. Jakość węgla, jego ilość używana w procesach spalania, rodzaj i konstrukcja paleniska, a także skuteczność zastosowanych urządzeń odpylających czy odsiarczających wpływają bezpośrednio na ilość wytwarzanych stałych produktów spalania – odpadów paleniskowych (Dastoor i Larocque, 2004; Franus, 2012b; Groppo, 2017; Kłojzy-Kaczmarczyk, 2000, 2003; Lorenz, 1999, 2005; Presto i Granite, 2006). Wielkość produkcji ubocznych produktów spalania koreluje bezpośrednio ze spalaniem węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach, a ich jakość zależy między innymi od składu mineralnego węgla, sprawności procesu spalania, rodzaju i miąższości węgla (Bielecka i Kulczycka 2020; Harris i in. 2019). Szacuje się, że globalnie każdego roku powstaje ok. 750 mln Mg ubocznych produktów spalania. Ich wykorzystanie jest bardzo zróżnicowane. Najwyższe wskaźniki wykorzystania UPS są raportowane dla Japonii (około 99,3%),

a najniższe dla krajów afrykańskich i bliskiego wschodu (około 10%) (Xing i in., 2019). W Polsce w 2017 roku wyprodukowano około 20 mln Mg UPS, z czego około 93% zostało powtórnie wykorzystane (Niewiadomski i in., 2019; Rytelewska-Chilczuk, 2017). UPS są obecnie najszerzej stosowane w przemyśle cementowym, przy budowie nowych obiektów do trwałego unieszkodliwiania odpadów, w górnictwie, przy wypełnianiu konstrukcji, stabilizacji odpadów, produkcji płyt gipsowych oraz w rolnictwie. Aplikacje te, poprzez minimalizację wykorzystania zasobów pierwotnych mogą także redukować emisję gazów cieplarnianych, zwiększając tym samym efektywność energetyczną. Działania te są zgodne ze strategią gospodarki o obiegu zamkniętym (Bielecka i Kulczycka, 2020).

6.2. Popioły lotne – ogólna charakterystyka i właściwości fizykochemiczne

Popioły lotne otrzymywane są między innymi w wyniku konwencjonalnego spalania węgla kamiennych lub brunatnych w kotłach pyłowych. Zawierają się w powstałej po spaleniu węgla mieszaninie pyłowo-gazowej, z której frakcja pyłowa jest wytrącana głównie elektrostatycznie (w elektrofiltrach), niekiedy mechanicznie (np. w filtrach tkaninowych). Szczegółowa klasyfikacja wraz terminologią uwzględniającą rodzaj stosowanego węgla oraz warunki jego spalania, znajduje się w normie branżowej BN-79/6722-09 „Popioły lotne i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Podział, nazwy i określenia” (Galos i Uliasz-Bocheńczyk 2005; Wydawnictwo Normalizacyjne 1980).

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 roku w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2020 poz. 10, 2020):

- popioły lotne z węgla zostały oznaczone kodem odpadu: 10 01 02;
- popioły lotne z torfu i drewna niepoddanego obróbce chemicznej oznaczono kodem odpadu 10 01 03;
- popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne zostały oznaczone kodem odpadu 10 01 16;
- Popioły lotne ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 16 – oznaczono kodem odpadu 10 01 17.

Popioły lotne są produktami ubocznymi powstającymi podczas spalania węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach. Mielony lub sproszkowany węgiel jest wdmuchiwany do komory spalania wraz powietrzem, gdzie następuje zapłon części palnych (np.: węglowodorów oraz tlenu). Podczas procesu konwencjonalnego spalania węgla w kotłach

pyłowych, części niepalne (np.: minerały związane z węglem) topią się i tworzą niewielkie krople cieczy. Lżejsze kropelki są odprowadzane ze strefy spalania wraz ze spalinami, ich powierzchnia ulega szybkiemu schładzaniu tworząc cząsteczki szkliwa. Zazwyczaj przybierają one formę tzw. cenosfer (sfer wypełnionych mieszaniną gazów), multisfer (wypełnionych mniejszymi sferami), a także mogą tworzyć nagromadzenia przypominające substancję gąbczastą z licznymi porami. Zmienne procesu spalania, takie jak rodzaj węgla, dodatek biomasy, stosowanie metod doczyszczania spalin, powodują odstępstwa od regularnego-sferycznego kształtu cząstek szkliwa. Wnętrze większych kropelek ochładza się znacznie wolniej, umożliwiając tworzenie się niektórych faz krystalicznych. Cząstki te nazywane są popiołem lotnym i są usuwane z gazów spalinowych za pomocą mechanicznych i elektrycznych odpylaczy. To właśnie ten materiał jest używany jako pucolan w betonie i innych produktach cementowych. Większe i cięższe cząsteczki popiołu spadają na dno pieca; materiał ten nazywany jest popiołem paleniskowym lub popiołem dennym (*ang. FBA – Furnace Bottom Ash, BA – Bottom Ash*). Taki materiał na ogół nie nadaje się do stosowania jako materiał cementujący (Franus 2012b; Thomas i in. 2017).

6.2.1. Klasyfikacje popiołów lotnych

W Polsce stosowany jest podział popiołów lotnych na trzy główne grupy wg normy BN-79/6722-09 (Tabela 9) (Wydawnictwo Normalizacyjne, 1980). Podział jest uwarunkowany udziałem głównych składników obecnych w popiołach. Popioły lotne charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym, na który bezpośrednio wpływa jakość węgla użytkowanego w danej elektrowni lub elektrociepłowni. Z węgla kamiennego zazwyczaj uzyskuje się popioły bogate w SiO_2 i Al_2O_3 – odpowiadające rodzajom *k* i *g*. Popioły powstałe z węgla brunatnego są zazwyczaj zasobniejsze w CaO – są klasyfikowane jako rodzaj *w*.

Tabela 9. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy BN-79/6722-09) (Wydawnictwo Normalizacyjne, 1980).

Rodzaj popiołu	Symbol	Zawartość, % wag.			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Krzemianowy	k	>40	<30	<10	<4
Glinowy	g	>40	>30	<10	<3
Wapniowy	w	>30	<30	>10	>3

W literaturze anglosaskiej stosowany jest podział na dwie zasadnicze grupy. Podobnie jak w przypadku polskiej klasyfikacji warunkowany jest udziałem głównych składników, a reguluje to amerykańska norma ASTM C 618-89 (ASTM International, 2015), co przedstawia Tabela 10.

Tabela 10. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy ASTM C 618-89) (ASTM International, 2015).

Klasa popiołu	Rodzaj spalanego węgla	Min. udział SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ % wag.	Min. udział CaO % wag.	Maks. udział SO ₃ % wag.
F	kamienny	70	-	5
C	brunatny	50	10	5

Popioły lotne klasy C charakteryzują się także większą zawartością siarki oraz większą gęstością (2,5-2,8 g/cm³) w porównaniu do popiołów klasy F (2,2-2,5 g/cm³). Popioły lotne ze spalania węgla kamiennych charakteryzują się wysoką zawartością amorficznego szkliwa glinokrzemianowego, kwarcu i mullitu oraz niską zawartością tlenku wapnia, co w przełożeniu na skład chemiczny pozwala je zazwyczaj zaklasyfikować jako popioły lotne klasy F. Z kolei popioły lotne powstałe ze spalania węgla brunatnych mają wysoką zawartość wapnia przy zdecydowanie niższej ilości kwarcu, mullitu i szkliwa – są zazwyczaj przypisywane do klasy C (Grzeszczyk i Lipowski, 2002). Dokładne i precyzyjne zdiagnozowanie składu chemicznego, fazowego oraz poznanie właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych ma ogromne znaczenie w kontekście ich wielokierunkowego zagospodarowania.

Istnieje także klasyfikacja popiołów lotnych oparta na wartości pH. Wartość ta w układach popiół-woda, zależy głównie od stosunku molowego Ca/S (choć inne alkalia i kationy ziem alkalicznych obecnych w popiołach także odgrywają tu istotną rolę). Wartości pH wahają się od 1,2 do 12,5, przy czym większość popiołów lotnych ma charakter zasadowy.

Ze względu na stosunek Ca/S i wartość pH, popioły lotne można podzielić na trzy główne grupy: silnie zasadowe (pH 11-13), lekko zasadowe (pH 8-9) oraz kwaśne (pH < 8) (Izquierdo i Querol, 2012; Yao i in., 2015).

6.2.2. Właściwości popiołów lotnych

Właściwości fizyczne, chemiczne i mineralogiczne popiołu lotnego mogą się znacznie różnić i mocno wpływać na możliwości jego późniejszego wykorzystania. Skład chemiczny i mineralogia popiołu zależą od składu niepalnych, nieorganicznych składników węgla. Obejmują one minerały takie jak kwarc, kalcyt, gips, piryt, skalenie i minerały ilaste w bardzo różnych ilościach. Właściwości popiołu lotnego zależą również od warunków spalania w piecu, od metod usuwania go ze strumienia gazu spalinowego oraz składowania. Około 95% masy popiołu lotnego składa się z cząstek o średnicach <160 μm . Mediana wielkości cząsteczek popiołów lotnych waha się między 5 a 20 μm . Ciężar właściwy w znacznym stopniu zależy od zawartości żelaza, wapnia oraz węgla. Jego wartość oscyluje zazwyczaj pomiędzy 1,9 a 2,8 g/cm^3 . Popioły lotne przyjmują barwę od niemal białej do szarej (Franus 2012b; Thomas i in. 2017).

Tabela 11 przedstawia skład chemiczny typowych popiołów lotnych: o małej zawartości wapnia powstałego ze spalania węgla kamiennego oraz wysokowapniowego powstałego jako produkt uboczny spalania węgla brunatnego. Zawartość poszczególnych składników typowych oscyluje zazwyczaj pomiędzy wartościami ukazanymi w tabeli (Thomas i in. 2017):

Tabela 11. Skład chemiczny typowych popiołów lotnych (Thomas i in. 2017).

	Popiół lotny o niskiej zawartości wapnia (z węgla kamiennego) [% wag.]	Popiół lotny o wysokiej zawartości wapnia (z węgla brunatnego) [% wag.]
SiO₂	56,0	32,0
Al₂O₃	28,0	18,0
Fe₂O₃	6,8	5,2
CaO	1,5	30
SO₃	0,1	2,6
MgO	0,9	5,2
Na₂O	0,4	1,2
K₂O	2,4	0,2
LOI	2,8	0,6

Skład fazowy popiołów lotnych jest zróżnicowany, zależy w znacznym stopniu od rodzaju węgla z jakiego powstał dany popiół lotny. Szerokie podniesienie tła w obrazach dyfrakcyjnych wynika z obecności materiału amorficznego (szkliwa). Dla popiołów lotnych powstałych w wyniku spalania węgla kamiennych największe podniesienie tła dyfraktogramu widoczne jest zazwyczaj w zakresie $21-25^{\circ}2\Theta$. W przypadku popiołów lotnych będących produktem ubocznym spalania węgla brunatnych obecność amorficznego szkliwa uwidacznia się na dyfraktogramach zazwyczaj w zakresie kątowym $30-34^{\circ}2\Theta$. Z danych tych jasno wynika, że popioły lotne o niskiej (klasa F) i wysokiej (klasa C) zawartości wapnia charakteryzują się zróżnicowaniem występujących w nich struktur krystalicznych (Thomas i in. 2017).

Dominującymi fazami krystalicznymi typowych popiołów lotnych o niskiej zawartości wapnia powstałych w wyniku spalania węgla kamiennego są kwarc, mullit, hematyt oraz magnetyt. W popiołach lotnych wysokowapniowych w składzie fazowym dominują kwarc, anhydryt oraz glinian trójwapniowy i krzemian dwuwapniowy (belit). Tabela 12 przedstawia fazy krystaliczne najczęściej występujące w typowych popiołach lotnych (American Concrete Institute 2003; Thomas i in. 2017).

Tabela 12. Fazy krystaliczne obecne w typowych popiołach lotnych (Thomas i in. 2017).

Nazwa	Wzór chemiczny
Kwarc	SiO_2
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$
Hematyt	Fe_2O_3
Magnetyt	Fe_3O_4
Anhydryt	CaSO_4
Glinian trójwapniowy (C_3A)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
Krzemian dwuwapniowy (C_2S)	Ca_2SiO_4
Wapno	CaO
Peryklaz	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_7$
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Sodalit	$\text{Ca}_2(\text{Ca,Na})_6(\text{Al,Si})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{1-2}$

6.2.3. Skala problemu składowania popiołów lotnych

Według danych Rocznika Statystycznego Głównego Urzędu Statystycznego z 2020 roku (Central Statistical Office, 2020) w Polsce składowane jest około 25 mln Mg popiołów lotnych. W latach 2010-2019 każdego roku produkowano między 1,9 a 4,6 mln Mg tego odpadu, co stanowiło od 1,66 do 3,74% w całościowym bilansie wyprodukowanych w Polsce

odpadów (z wyłączeniem odpadów komunalnych). Z 2,4 mln Mg popiołów lotnych wyprodukowanych w 2018 roku 0,1 mln Mg poddano unieszkodliwianiu, a 2,3 mln Mg przekazano innym odbiorcom. Z kolei w roku 2019 wyprodukowano 1,9 mln Mg popiołów lotnych. Tak samo jak rok wcześniej – 0,1 mln Mg poddano unieszkodliwianiu, natomiast 1,8 mln Mg przekazano innym odbiorcom. Recykling popiołu lotnego z węgla może być dobrą alternatywą dla składowania i może przynieść znaczące korzyści ekonomiczne i środowiskowe (Central Statistical Office, 2015-2020).

6.2.4. Kierunki zagospodarowania

Historia wykorzystania ubocznych produktów spalania węgla to historia sukcesu innowacji technicznych, które umożliwiły opracowanie zrównoważonych środowiskowo alternatyw dla nieodnawialnych zasobów. Oprócz ograniczenia negatywnego wpływu wytwarzania energii z paliw kopalnych, wykorzystanie UPS jako substytutu wydobywanych lub produkowanych materiałów obniża koszty, oszczędza zasoby, zmniejsza zużycie energii i wspiera zrównoważony rozwój. Wraz z rozwojem nowych technologii towarzyszących wytwarzaniu energii oraz dzięki wdrażaniu zasad dotyczących ochrony środowiska wzrastają możliwości wykorzystywania ubocznych produktów spalania węgla. Popioły lotne są obecnie postrzegane jako źródło cennych surowców i substancji mineralnych. Wartość światowego rynku popiołów lotnych w 2019 roku została wyceniona na 4,13 mld USD. Popiół klasy F dominował na rynku stanowiąc 65,8% całości w 2019 roku. Według prognoz, w 2026 wartość rynku ma wzrosnąć do 6,86 mld USD (Globe Newswire, 2019). Rynek ten napędzany jest rozwojem branży budowlanej, rosnącą infrastrukturą, rozwojem dróg, przepisami i regulacjami dotyczącymi postępowania z odpadami oraz coraz większym naciskiem na stosowanie produktów przyjaznych dla środowiska. Rozwój infrastruktury jest kluczowym czynnikiem wzrostu rynku popiołów lotnych.

W ostatnich latach nastąpił znaczny wzrost wykorzystania UPS, w dalszym ciągu prowadzone są też prace nad nowymi kierunkami ich zagospodarowania (Kruger, 2017). Popioły lotne znajdują zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki:

- Branża budowlana i górnicza

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne (duża zawartość krzemionki SiO₂, niskie straty prażenia, drobne uziarnienie, właściwości pucolanowe) popioły lotne są cenionym materiałem w branży materiałów budowlanych, drogownictwie, budownictwie ziemnym oraz

górnictwie. Znajdują zastosowanie między innymi w produkcji betonu towarowego, prefabrykatów oraz galanterii betonowej, cementu i mieszanek cementowych oraz przy produkcji kruszyw lekkich. Użycie popiołów lotnych pozwala na znaczące obniżenie kosztów produkcji, poprawę urabialności i szczelności struktury oraz zmniejszenie wodożądności mieszanek betonowych, obniżenie ciepła hydratacji, uzyskanie wyższej wytrzymałości betonu w dłuższym czasie i podwyższenie odporności na agresję chemiczną. W drogownictwie znajdują one zastosowanie głównie jako spoiwa drogowe, przy stabilizacji podłoży oraz przy budowie nasypów drogowych. W górnictwie są wykorzystywane do doszczelniania oraz budowy zabezpieczeń przeciwpożarowych, w procesach rekultywacji terenów przekształconych, a także jako podsadzki (Steag-Energomineral, 2020).

- Branża materiałów ceramicznych

Popiół lotny pochodzący z procesów spalania węgla zawiera między innymi znaczne ilości SiO_2 , Al_2O_3 , CaO i Fe_2O_3 . Tlenki te uważane są za tani materiał dla przemysłu ceramicznego. Ponadto drobne uziarnienie – forma proszku, sprawia, że popiół lotny nadaje się często do bezpośredniego włączania do past ceramicznych, prawie bez obróbki wstępnej. Znajduje on zastosowanie w produkcji szkła, ceramiki szklanej a także materiałów spiekanych (Erol i in., 2008).

- Modyfikowanie właściwości gleb

Obecnie w celu kontrolowania odczynu gleby stosuje się między innymi wapno i dolomit. Te materiały nie są w pełni przyjazne dla środowiska, wymagają też znacznych nakładów finansowych, a poprawa struktury i właściwości fizycznych gleby zajmuje dużo czasu. Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych z węgla, takie jak: rozkład wielkości cząstek, niska gęstość nasypowa, wyższa zdolność zatrzymywania wody, korzystne pH i zawartość niezbędnych składników pokarmowych roślin, czynią go potencjalnym materiałem mogącym zastępować wapno czy dolomit. Dodatkowym atutem wykorzystania go zamiast wapna jest redukcja emisji CO_2 , które powstaje podczas kalcynacji kalcytu. Wykazano, że popiół lotny klasy C (zawierający $\geq 15\%$ CaO) ma zdolność podwyższania pH gleb i jego wykorzystanie w tym celu jest szeroko rozpowszechnione. Popioły lotne zawierają składniki odżywcze, takie jak P, S, K, Ca, Mg, Cu, Mn i Zn, które są korzystne dla wzrostu roślin. Naukowcy odkryli także inne korzystne efekty ich działania: poprawę tekstury, napowietrzenia, przesiąkalności gleby oraz ilości zatrzymywanej wody; zmniejszenie gęstości nasypowej gleby oraz zużycia innych środków ulepszających glebę (Manoharan i in. 2010; Pandey i Singh 2010;

Yang i in. 2021). Rozważając wykorzystanie popiołów lotnych w rolnictwie, warto jednak mieć także na względzie obecność w ich składzie między innymi toksycznych metali (np.: Se, As, B, V, Al, Pb, Hg, Cr) oraz radionuklidów U i Th (Jambhulkar i in. 2018).

- Otrzymywanie materiałów katalitycznych

Popioły lotne charakteryzują się wysoką zawartością składników mineralnych (przede wszystkim Al_2O_3 i SiO_2), które w trakcie powstawania były wystawione na wpływ wysokiej temperatury i stanowią stabilny termicznie materiał, który stosowany jako nośnik układów katalitycznych nie wymaga dodatkowej kalcynacji. Metale i tlenki metali są szeroko stosowane jako katalizatory w przemyśle. Popiół lotny składa się głównie z różnych tlenków metali i półmetali. Wykorzystanie popiołu lotnego w katalizie heterogenicznej może stanowić opłacalną i przyjazną dla środowiska metodę recyklingu tych odpadów (Meng i in. 2016; Srivastava i in. 2014).

- Popioły lotne jako absorbenty w technologiach ochrony wód

Ze względu na rozkład wielkości cząstek, powierzchnię właściwą, hydrofilowość i porowatość, popioły lotne znajdują także zastosowanie w procesach oczyszczania wód. Popioły lotne wykazują często wysoką zawartość wapnia, sodu, potasu oraz magnezu w swoim składzie chemicznym. Dzięki temu większość z nich charakteryzuje się odczynem alkalicznym. Wysokie pH sprzyja deprotonacji powierzchniowych grup hydroksylowych nadając centrom aktywnym ujemny ładunek, a w rezultacie powinowactwo do kationów metali znajdujących się w wodzie. Metale mogą być usuwane z roztworów poprzez elektrostatyczną adsorpcję na powierzchni popiołów lub poprzez wytrącanie. Popioły lotne były także z powodzeniem stosowane jako absorbenty służące do usuwania zanieczyszczeń organicznych, herbicydów czy polichlorowanych bifenyli (Adamczuk i Kołodyńska, 2015; Mushtaq i in., 2019).

- Odzysk cennych metali

Oprócz niektórych pierwiastków ciężkich, popiół lotny może zawierać również cenne metale, w tym german (Ge), gal (Ga), wanad (V), tytan (Ti) i glin (Al), które można ekstrahować, wykorzystując odpowiednie procesy. German jest cennym pierwiastkiem stosowanym w produkcji diod elektroluminescencyjnych, optyki podczerwieni, światłowodów, ogniw fotowoltaicznych oraz jako katalizator polimeryzacji tereftalanu polietylenu. Czasami jest on skoncentrowany w pewnych węglach, gdzie jest zasadniczo połączony z materią organiczną. Po spaleniu węgla, jest skoncentrowany w produktach ubocznych spalania i zgazowania, zwłaszcza w popiele lotnym, gdzie jego zawartość może być 10 razy większa niż

w węgla surowym. Z kolei gal znajduje zastosowanie w optoelektronice, telekomunikacji, fotowoltaice czy lotnictwie. Chociaż obfitość Ga w skorupie ziemnej waha się od 1 do 1,7 ppm, niektóre węgle charakteryzują się znacznie większą zawartością tego pierwiastka, a podczas spalania jego zawartość w popiele lotnym dodatkowo wzrasta od 6 do 10 razy w stosunku do węgla. Popioły lotne są także bogate w glin, co czyni je potencjalnym źródłem odzysku tego pierwiastka. Wraz ze zmniejszaniem się zasobów boksytu, a także wzrostem zapotrzebowania na tlenek glinu, dużą uwagę zwraca się na opłacalne przemysłowe wykorzystanie popiołu lotnego z węgla do jego odzysku. Pionierskie prace odzyskiwania tlenku glinu z popiołu lotnego prowadzone były w Polsce w latach pięćdziesiątych XX w. przez Jerzego Grzymka. Odzysk był oparty na autodezintegracji spieku zawierającego gliniany wapnia i krzemian dwuwapniowy (Yao i in., 2015).

Ze względu na szereg właściwości fizykochemicznych i dominujący udział SiO_2 oraz Al_2O_3 popioły lotne stanowią obiecujący, zyskujący w ostatnich latach na znaczeniu materiał do syntezy zeolitów. Charakterystyka, klasyfikacja, wybrane aplikacje oraz możliwości uzyskiwania zeolitów z wykorzystaniem między innymi popiołów lotnych zostały opisane w kolejnym rozdziale.

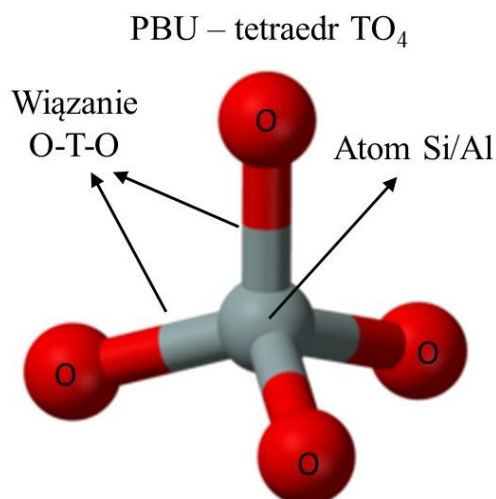
6.3. Zeolity – ogólna charakterystyka

6.3.1. Podstawowe jednostki budujące zeolity

Pierwsze wzmianki o zeolitach pochodzą z roku 1756, z prac słynnego szwedzkiego mineraloga Axela Fredrika Cronstedta, który jako pierwszy naukowiec opisał ponad 250 lat temu charakterystyczną właściwość zeolitów, ukazującą się poprzez widoczne spienianie na powierzchni okazu po podgrzaniu w płomieniu. Na bazie tej obserwacji nazwał nową grupę minerałów od greckich słów ζέω (zēō) = wrzeć oraz λίθος (líthos) = kamień - wrzący kamień. Cronstedt zbadał dwa okazy: jeden z Svappavaara w północnej Szwecji i drugi, który podobno pochodził z Islandii. Według wskazań Cronstedta pierwszy okaz został pobrany w pobliżu obszaru górniczego Kiruna. Charakterystyka morfologiczna okazu sugerowała, że pierwszym opisanym zeolitem był stylbit (Colella i Gualtieri, 2007).

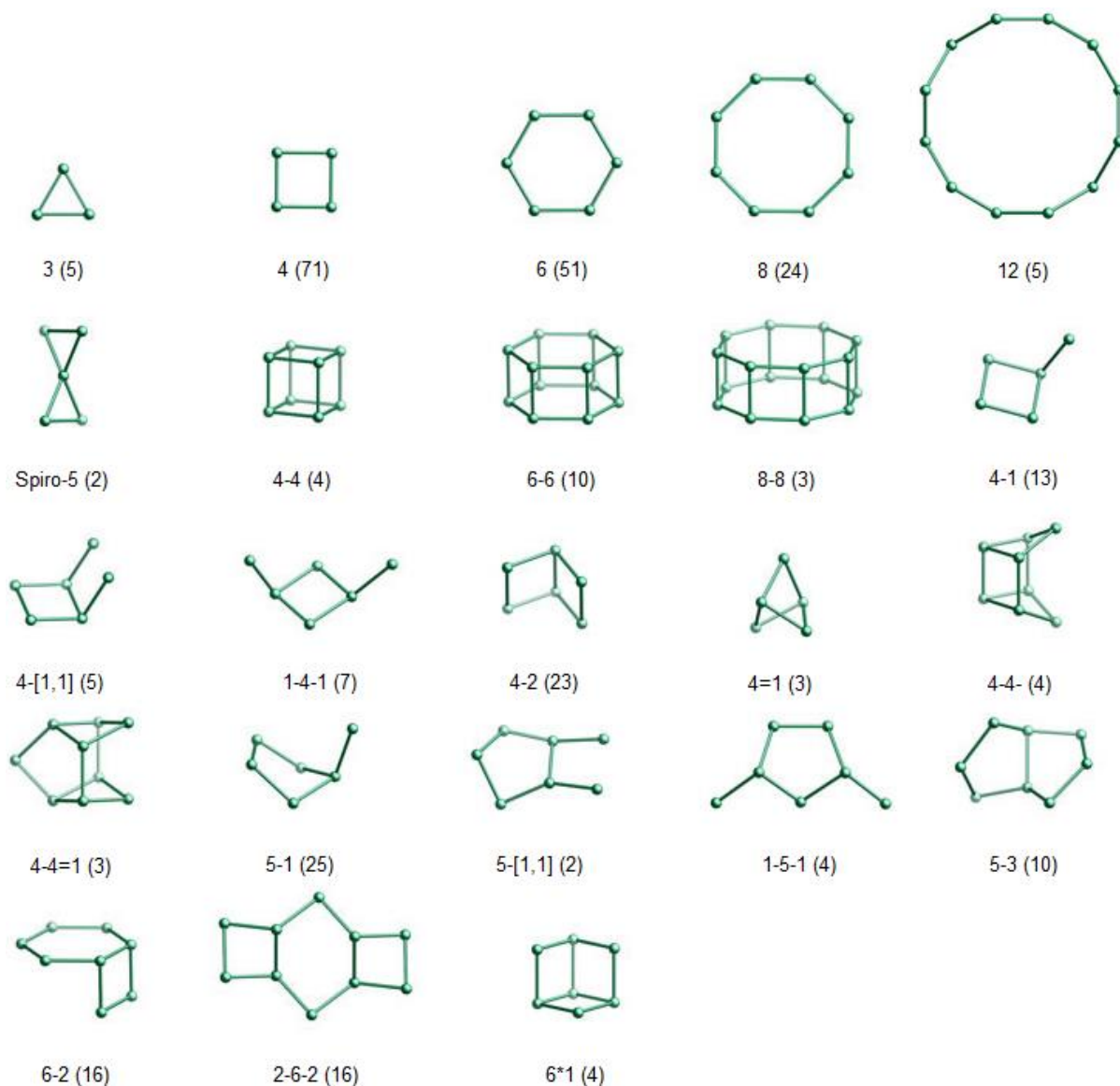
Zeolity, pomimo obszernej literatury w tym obszarze, wciąż znajdują się w czołówce zainteresowania w światowych badaniach. Zeolity syntetyczne to porowate, krystaliczne ciała stałe zaliczane do grupy glinokrzemianów. Ich trójwymiarową strukturę tworzy kilka specyficznych jednostek. Podstawową jednostką (*ang. PBU – Primary Building Unit*) są

tetraedry o ogólnym wzorze TO_4 (T= Si, Al). Jest ona formą zbliżoną do czworościanu foremnego, w którym centralną pozycję zajmuje atom T, natomiast atomy tlenu są zlokalizowane na wierzchołkach (Rysunek 1).



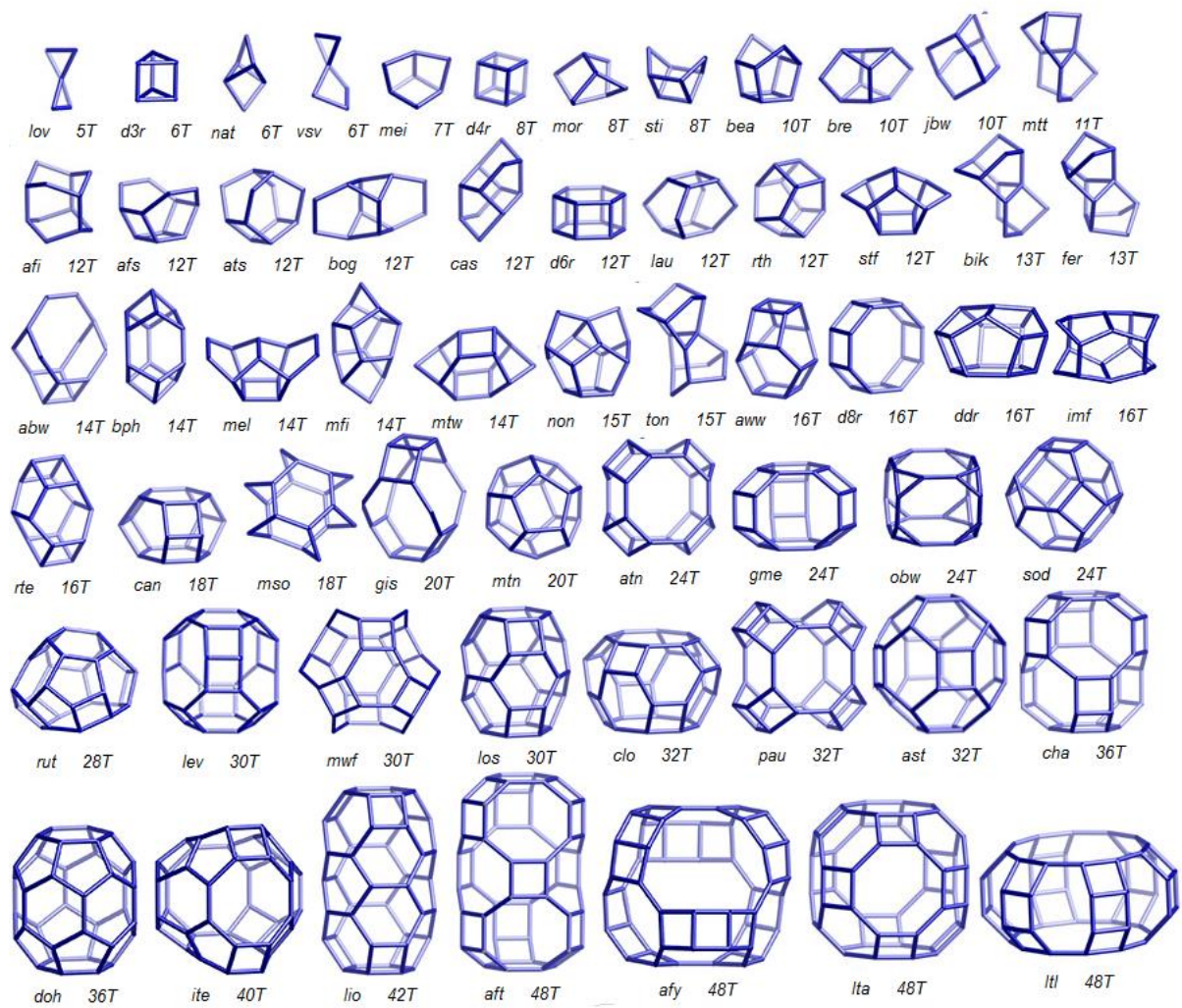
Rysunek 1. Jednostka PBU – Primary Building Unit.

Łącząc się poprzez mostki tlenowe, tetraedry SiO_4 i AlO_4 tworzą większe jednostki (drugiego rzędu) zwane SBU (*ang. SBU – Secondary Building Units*). Naukowcy uważają, że są to jednostki typu skończonego lub nieskończonego, które mogą przyjmować formy pierścieni lub łańcuchów. Ich 23 typy przedstawia Rysunek 2. SBU mogą być zbudowane maksymalnie z 16 tetraedrów TO_4 . Jednostki SBU są strukturami achiralnymi – jest to cecha wynikająca z budowy przestrzennej i wskazuje, że dany obiekt jest identyczny ze swoim odbiciem w zwierciadle płaskim. Komórka elementarna zeolitu zawsze zawiera całkowitą liczbę SBU. Jednostki SBU łączą się ze sobą w luźne struktury, które tworzą przestrzenie o różnych kształtach, ale ściśle określonych wymiarach. Kształty SBU wyznaczają typy szkieletów struktur, które są oznaczane trzyliterowym kodem np.: GIS – typ gismondynu. Minusem tego umownego systemu klasyfikacji jest fakt, iż w danym typie struktur może występować kilka różnych jednostek SBU (Baerlocher i in. 2007).



Rysunek 2. Typy jednostek SBU – Secondary Building Units. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).

Największe jednostki (trzeciego stopnia) występujące w strukturach zeolitów są nazywane CBU (*ang. CBU - Composite Building Units*). Część z nich obrazuje Rysunek 3. CBU w odróżnieniu od SBU nie muszą być strukturami achiralnymi. Jednostki SBU i CBU, łącząc i układając się w specyficzny sposób, powodują powstawanie kanałów i komór – te z kolei nadają zeolitom jedną z ich najważniejszych cech – porowatość (Baerlocher i in. 2007).



Rysunek 3. Typy jednostek CBU. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).

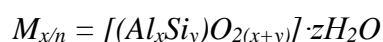
Rysunek 4 przedstawia wszystkie zatwierdzone kody struktur zeolitowych, bazujące na obecności określonych jednostek SBU w strukturze krystalicznej.

ABW	ACO	AEI	AEL	AEN	AET	AFG	AFI	AFN	AFO	AFR	AFS	AFT	AFV	AFX	*BEA
AFY	AHT	ANA	APC	APD	AST	ASV	ATN	ATO	ATS	ATT	ATV	AVE	AVL	AWO	*CTH
AWW	BCT	BEC	BIK	BOF	BOG	BOZ	BPH	BRE	BSV	CAN	CAS	CDO	CFI	CGF	*EWT
CGS	CHA	-CHI	-CLO	CON	CSV	CZP	DAC	DDR	DFO	DFT	DOH	DON	EAB	EDI	*ITN
EEI	EMT	EON	EPI	ERI	ESV	ETL	ETR	ETV	EUO	EWO	EWS	EZT	FAR	FAU	*MRE
FER	FRA	GIS	GIU	GME	GON	GOO	HEU	IFO	IFR	-IFT	-IFU	IFW	IFY	IHW	*PCS
IMF	IRN	IRR	-IRY	ISV	ITE	ITG	ITH	ITR	ITT	-ITV	ITW	IWR	IWS	IWW	*SFV
IWW	JBW	JNT	JOZ	JRY	JSN	JSR	JST	JSW	KFI	LAU	LEV	LIO	-LIT	LOS	*SSO
LOV	LTA	LTF	LTJ	LTL	LTN	MAR	MAZ	MEI	MEL	MEP	MER	MFI	MFS	MON	*STO
MOR	MOZ	MRT	MSE	MSO	MTF	MTN	MTT	MTW	MVY	MWF	MWW	NAB	NAT	NES	*SVY
NON	NPO	NPT	NSI	OBW	OFF	OKO	OSI	OSO	OWE	-PAR	PAU	PCR	PHI	PON	*UOE
POR	POS	PSI	PTY	PUN	PWN	PWO	PWW	RHO	-RON	RRO	RSN	RTE	RTH	RUT	
RWR	RWY	SAF	SAO	SAS	SAT	SAV	SBE	SBN	SBS	SBT	SEW	SFE	SFF	SFG	
SFH	SFN	SFO	SFS	SFW	SGT	SIV	SOD	SOF	SOR	SOS	SOV	SSF	SSY	STF	
STI	STT	STW	-SVR	SVV	SWY	-SYT	SZR	TER	THO	TOL	TON	TSC	TUN	UEI	
UFI	UOS	UOV	UOZ	USI	UTL	UWY	VET	VFI	VNI	VSV	WEI	-WEN	YFI	YUG	
ZON															

Rysunek 4. Obecnie obowiązujące kody struktur zeolitowych zatwierdzone przez (IZASC). *struktury częściowo nieuporządkowane. Na podstawie: (IZA-SC, 2017)

Aby odróżnić zeolity i podobne im porowate materiały tektokrzemianowe od reszty materiałów o większej gęstości stosuje się kryterium zagęszczenia atomów T na 1000\AA^3 . Wartością graniczną jest tu 21 atomów T/ 1000\AA^3 . Poniżej tej wartości klasyfikowane są zeolity i porowate tektokrzemiany o niskiej gęstości (Baerlocher i in. 2007). W zeolitach kąt wiązania chemicznego T-O-T może być zróżnicowany, jego wartości mieszczą się w zakresie 125 do 180° . Atomy Si^{4+} mogą być podstawiane heterowalennie przez Al^{3+} lub inne atomy T. Całość struktury ma w tym przypadku ujemny ładunek, który jest kompensowany poprzez obecność pozasieciowych kationów wymiennych. Zeolity są glinokrzemianami pierwiastków grup IA i IIA układu okresowego. Kationami najczęściej występującymi w strukturze zeolitów są jony metali ziem alkalicznych, takie jak Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Kationy mogą znajdować się w pozycjach niezlokalizowanych bądź też w specyficznych strefach zwanych pozycjami wymiennymi. W tym drugim przypadku są one skoordynowane z anionami tlenu, które wchodzi w skład struktury zeolitu. Zjawisko to nadaje zeolitom kolejną z ich najważniejszych i najczęściej wykorzystywanych cech – zdolność do wymiany jonowej. Oprócz kationów, w wolnych przestrzeniach w strukturze zeolitu mogą znajdować się także cząsteczki wody (Baerlocher i in. 2007; Breck 1974; Handke 2008; Merrikhpour i Jalali 2013; Payra i Dutta 2003).

Ogólny wzór krystalochemiczny zeolitów przyjmuje formę (Barrer, 1978; Breck, 1974):



$M_{x/n}$ – kationy ulegające wymianie jonowej np.: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ,

$[(Al_xSi_y)O_{2(x+y)}]$ – atomy szkieletowe (skład szkieletu tetraedrycznego),

$y:x$ – stosunek Si : Al,

z – liczba cząsteczek wody,

n – ładunek kationu.

6.3.2. Klasyfikacja zeolitów ze względu na stosunek Si/Al

Zawartość glinu w zeolitach jest ważnym zagadnieniem. Może się ona zmieniać w bardzo szerokim zakresie. Stosunek Si/Al mieści się w zakresie 1 - ∞ , czyli aż do form zbudowanych całkowicie z krzemionki. Loewenstein zwrócił uwagę, że stosunek Si/Al niższy od 1 jest niemożliwy ze względu na silne odpychanie elektrostatyczne ujemnie naładowanych sąsiadujących tetraedrów AlO_4^- (Loewenstein, 1954). Właśnie ze względu na stosunek Si/Al powstała jedna z najczęściej używanych do dziś klasyfikacji (Payra i Dutta, 2003):

1) Zeolity niskokrzemowe – Si/Al = 1 do 1,5. Typowymi przedstawicielami tej grupy są zeolit X i A. Niski stosunek Si/Al przekłada się na konkretne właściwości i możliwość ich wykorzystania zarówno w badaniach naukowych jak i przemyśle. Do cech charakterystycznych tej grupy należy najbardziej heterogeniczna powierzchnia struktury wśród materiałów porowatych. Wewnątrz struktury występują duże gradienty (pól elektrycznych/ elektrostatycznych) w związku z bogatym obsadzeniem szkieletu glinokrzemianowego pozycjami jonowymiennymi. Powierzchnia tych zeolitów jest selektywna względem wody, cząsteczek polarnych oraz polaryzujących. Jest to podstawa wielu procesów, w których zeolity znajdują zastosowanie, w szczególności w procesach osuszania oraz oczyszczania (Payra i Dutta 2003).

2) Zeolity średniokrzemowe – Si/Al = 2 do 5. Do tej grupy należy np.: zeolit Y oraz odmiana mordenitu charakteryzująca się większymi porami. Na początku lat pięćdziesiątych XX w. naukowcy Union Carbide odkryli, że gęste obsadzenie sieci tetraedrami z glinem jako centralnym atomem jest powodem obniżenia stabilności całej struktury, szczególnie względem kwasów oraz pary wodnej. Niskokrzemowe zeolity syntetyczne posiadały mniejszą stabilność i odporność niż ich naturalne analogi. Doprowadziło to do wytworzenia trzeciego, najbardziej popularnego obecnie sita molekularnego – zeolitu Y. Uzyskano wtedy strukturę o stosunku

Si/Al w zakresie 1,5-3; co gwarantowało zdecydowanie lepsze właściwości wytrzymałościowe materiału w stosunku do zeolitu X i otworzyło możliwości aplikacji nowej struktury w szeregu procesów katalitycznych np.: konwersji węglowodorów (Baerlocher i in. 2007; Payra i Dutta 2003).

Kolejnym, skomercjalizowanym syntetycznie wytwarzanym zeolitem była odmiana mordenitu charakteryzująca się dużymi porami. W tym przypadku uzyskano stosunek molowy Si/Al = 5. Wzrost odporności względem kwasów oraz termostabilności wraz z cechami strukturalnymi pozwoliły na wprowadzenie tego zeolitu na szeroką skalę do przemysłu i jego wykorzystanie w procesach adsorpcyjnych oraz na potrzeby konwersji węglowodorów (Payra i Dutta, 2003).

3) Zeolity wysokokrzemowe – Si/Al = 10 do 100. W tym przypadku wydziela się dwie grupy faz (Payra i Dutta, 2003):

- a) Fazy modyfikowane technikami termochemicznymi, takie jak wysokokrzemowy zeolit Y, mordenit czy erionit.
- b) Fazy powstałe w wyniku bezpośredniej syntezy, takie jak zeolit beta lub ZSM-5.

Największe postępy w zakresie wytworzenia wysokokrzemowych faz zeolitowych poczyniono w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX w. w zakładach Mobil Research and Development Laboratories. Jako pierwszy powstał zeolit beta – stworzony i opatentowany przez zespół Wadlingera i innych (Wadlinger i in. 1967). Następnie stworzony został ZSM-5. Odkryli go i opatentowali Argauer i Landolt (Argauer i Landolt, 1969). Te dwa zeolity zaliczane są do sit molekularnych. Uzyskano w nich stosunek molowy Si/Al w zakresie 10 do 100 oraz różne właściwości powierzchniowe, hydrofobowość oraz selektywność wobec związków organicznych. Materiały te adsorbują mocniej słabo polarne związki organiczne i tylko w znikomym zakresie reagują z wodą i innymi związkami polarnymi (Baerlocher i in. 2007; Payra i Dutta 2003).

4) Krzemionkowe sita molekularne – stosunek Si/Al > 100. Do tej grupy zalicza się silikaliny (Payra i Dutta, 2003).

Wraz ze wzrostem stosunku Si/Al obserwowana jest pewna zmienność w zachowaniu i właściwościach zeolitów, wedle badaczy powinna ona być interpretowana jako trend. Termostabilność wzrasta z około 700°C dla niskokrzemowych odmian zeolitów do około 1300°C dla krzemionkowych sit molekularnych. Zmianom ulega także charakter powierzchni. Dla faz niskokrzemowych jest ona hydrofilowa, a dla odmian wysokokrzemowych i dla

krzemionkowych sit molekularnych ma charakter hydrofobowy. Również kwasowość rośnie wraz ze wzrostem stosunku Si/Al. Z kolei ilość pozasieciowych kationów wymiennych w strukturze, a co za tym idzie także pojemność jonowymienna, spada ze wzrostem stosunku Si/Al, gdyż jest ona proporcjonalna do ilości tetraedrów AlO_4^- obecnych w strukturze zeolitu. Również selektywność i rodzaj preferencyjności względem jednostek drugiego i trzeciego rzędu budujących zeolity są widoczne w zależności od stosunku Si/Al. Struktury zeolitów niskokrzemowych są przeważnie zbudowane z cztero-, sześć- i ośmiocłonowych pierścieni. Wśród faz średniokrzemowych zaczyna się pojawiać pierścień pięciocłonowy, a w przypadku zeolitów wysokokrzemowych i krzemionkowych sit molekularnych jest to już jednostka dominująca (Baerlocher i in. 2007; Handke 2008; Payra i Dutta 2003).

6.3.3. Wybrane właściwości zeolitów oraz możliwości ich zastosowań

Specyficzna budowa zeolitów nadaje im szereg przydatnych cech. Do najważniejszych właściwości zeolitów zaliczają się: wymiana jonowa, zdolność do adsorpcji, cechy molekularno-sitowe oraz własności katalityczne (Ahmaruzzaman, 2010). Światowy rynek zeolitów w 2015 roku był wart około 23,1 mld € i szacowano, że do 2022 roku jego wartość osiągnie 27,9 mld €. Oczekuje się, że głównym czynnikiem wzrostu wytwarzania produktów zeolitowych w okresie prognozy będzie wzrost produkcji w rafineriach na poziomie globalnym, a także rosnące zapotrzebowanie na nietoksyczne i hydrofilowe adsorbenty do oczyszczania ścieków i wody oraz rosnące zużycie zeolitów w procesach filtracji i separacji gazów. Szybka industrializacja kolejnych obszarów świata oraz rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska wprowadzane systematycznie przez wiele rządów będą kluczowym czynnikiem napędzającym wzrost rynku zeolitów ze względu na potencjał ich wykorzystania w ochronie środowiska, niwelując zanieczyszczenia wody i powietrza (Grand View Research, 2018). Zeolity od lat mają szerokie spektrum zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu np.:

- W ochronie środowiska (Franus i in. 2015; Misaelides, 2011; Vignola i in. 2011), w tym:
 - W procesach oczyszczania wody (Chałupnik i in. 2013; Franus i Wdowin 2010; Merrikhpour i Jalali 2013);
 - Do oczyszczania miejsc po wyciekach substancji ropopochodnych (Bandura i in., 2015);
 - Do oczyszczania różnego rodzaju gazów (Bandura i in. 2016; Wdowin i in. 2015; Wdowin i in. 2014);

- Jako wypełniacze aktywne w detergentach, zastępując fosforany (Fruijtier-Pölloth, 2009).
- Jako katalizatory w przemyśle (Čejka i in. 2016), np.:
 - W selektywnym utlenianiu siarczków organicznych na warstwowych katalizatorach tytanokrzemianowych z wykorzystaniem struktur MFI oraz UTL (Přech i in. 2016);
 - W katalizie konwersji biomasy (Resasco i in. 2016);
 - Oczekuje się, że rosnące zapotrzebowanie na ropę naftową i produkty petrochemiczne spowoduje zwiększone wykorzystanie katalizatorów opartych na zeolitach, ponieważ są one ważnym związkiem wymaganym w syntezie. W związku z tym oczekuje się, że rozwój sektora naftowo-gazowego spowoduje wysoki popyt na katalizatory, co pozytywnie wpłynie na rozwój branży produkującej zeolity (Grand View Research, 2018; Pyra i in., 2020).
- W przemyśle budowlanym (Markiv i in. 2016; Wozzuk 2018; Wozzuk i in. 2019; Wozzuk i Franus 2017);
- W procesach adsorpcji pary wodnej (Rakoczy i in. 2013);
- W rolnictwie i produkcji żywności (Eroglu i in. 2017; Sangeetha i Baskar 2016);
 - Jako dodatek do pasz i żywności dla zwierząt (Nakhli i in., 2017);
- W medycynie;
 - W inżynierii biomedycznej (Joughehdousta i Manafib, 2008).

Wśród szerokiego spektrum aplikacji zeolitów można także wskazać próbę ich wykorzystania jako potencjalne sorbenty rtęci elementarnej. Właściwości teksturalne, jonowymienne czy adsorpcyjne wskazują na potencjał materiałów zeolitowych do wykorzystania w procesach usuwania rtęci z gazów. Pionierskie prace w tym zakresie były prowadzone od lat dziewięćdziesiątych, opisali je Morency i inni (Morency i in. 2000) oraz Panagiotou i inni (Panagiotou i in. 2000). Autorzy ci wzbudzili większe zainteresowanie środowisk naukowych oraz przemysłowych próbą wykorzystania zeolitów jako sorbentów Hg⁰. Poniższe przykłady pokazują osiągnięcia ostatnich lat w tej dziedzinie.

Zeolity typu Na-A, Na-X (zakupione w Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.) oraz HZSM-5 (zakupiony w Nanjing JCNANO Tech. Co., Ltd.) zostały wykorzystane w eksperymentach usuwania rtęci z gazów i opisane przez Qi i innych (Qi i in., 2015). Materiały

poddano modyfikacji metodą impregnacji z wykorzystaniem roztworów FeCl_3 o różnych stężeniach. Celem było wytworzenie centrów aktywnych zdolnych do reagowania z Hg^0 na powierzchni zeolitów. Otrzymane sorbenty zostały przemyte, wysuszone i przesiane do frakcji 60-80 μm . Analiza XRD wykazała znaczny spadek krystaliczności po procesie modyfikacji. Dodatkowo wykazano obecność kryształów NaCl – spowodowane jest to właściwościami jonowymiennymi zeolitów. Wpłynęło to na mniej efektywne wytwarzanie centrów chlorowych aktywnych na powierzchni materiałów. Do eksperymentów usuwania Hg^0 stosowano 0,05 g próbki danego sorbentu, gaz nośny stanowił czysty azot. Temperatura procesu usuwania rtęci wyniosła 120°C . Wyjściowe stężenie Hg^0 było równe $40,7 \pm 0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a czas eksperymentu zaplanowano na 180 minut. Najniższa efektywność usuwania Hg^0 (5%) została wykazana dla próbki 5% $\text{FeCl}_3\text{-Na-A}$. Próbką 5% $\text{FeCl}_3\text{-Na-X}$ osiągnęła 50% efektywności. Zdecydowanie najlepszy wynik został osiągnięty przez próbkę 5% $\text{FeCl}_3\text{-HZSM-5}$ – było to aż 98%. Autorzy wskazali procesy adsorpcyjne i wiązanie rtęci przez chlorowe centra aktywne jako główne mechanizmy odpowiadające za usuwanie rtęci z gazu w trakcie tych badań.

Sun i inni (Sun i in., 2018) wykorzystali uzyskany w ramach syntezy laboratoryjnej zeolit Na-A i poddali go aktywacji nanocząsteczkami srebra. W eksperymentach usuwania rtęci wykorzystywano 1 g otrzymanego sorbentu. Gazem nośnym był metan, przepływ ustalono na 0,7 $\text{dm}^3/\text{minutę}$. Temperatura procesu usuwania Hg^0 wyniosła 30°C . Autorzy nie podali dokładnego stężenia rtęci w gazie, informując jedynie, że stężenie rtęci w naturalnym gazie waha się w przedziale od 1 do 200 mg/m^3 (Ryzhov i in., 2003). Czas eksperymentu wynosił 200 minut. Surowy zeolit Na-A uzyskał 20% efektywności usuwania rtęci. Próbką aktywowana osiągnęła zdecydowanie wyższy wynik, od 92 do 95%. Autorzy wskazali amalgamację jako główny mechanizm odpowiedzialny za wiązanie rtęci.

Interesujące rozwiązanie zostało zaproponowane w pracy Cao i innych (Cao i in., 2017). Autorzy syntezowali magnetycznie reagujący sorbent katalityczny do jednoczesnego usuwania Hg^0 oraz NO z intencją do wykorzystywania w elektrowniach. Materiał wyjściowy stanowił zeolit HZSM-5, który został zmodyfikowany przy użyciu magnetytu (Fe_3O_4), nanocząsteczek srebra oraz V_2O_5 . W eksperymentach równoczesnego oczyszczania gazu nośnego z Hg^0 oraz NO wykorzystywano 0,03 g danego sorbentu. Gaz nośny stanowiła mieszanina O_2 , CO_2 , NO , NH_3 , SO_2 oraz HCl . Przepływ gazu przez złożę sorbentu ustalono na 0,5 $\text{dm}^3/\text{minutę}$. Wyjściowe stężenie Hg^0 w gazie nośnym było równe $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Temperatura procesu wyniosła 150°C , a czas eksperymentu założono na 180 minut. Wyniki trzech ostatnich próbek były bardzo obiecujące – za ich pomocą udało się usunąć niemal 100% rtęci z gazu nośnego. Autorzy

zidentyfikowali połączenie mechanizmu Marsa-Maessena i amalgamacji jako główny mechanizm odpowiedzialny za wychwytywanie rtęci.

W ramach dalszych badań autorzy prowadzili także testy w zróżnicowanej temperaturze (50, 100, 200, 250 oraz 300°C). Warto dodać, że próbka MagH-V8-Ag⁰ przeszła serię pięciu regeneracji, które tylko nieznacznie wpłynęły na późniejszą efektywność usuwania rtęci i NO w kolejnych testach. Zdolność do regeneracji może mieć kluczowe znaczenie z punktu widzenia ekonomicznej efektywności produkcji i wykorzystania sorbentu.

W pracy Wdowin i innych (Wdowin i in., 2015) opisano wykorzystanie zeolitu Na-X aktywowanego srebrem. Zeolit został otrzymany syntetycznie na bazie wcześniej opisanej metody. Szczegółowe informacje i właściwości teksturalne zostały opisane przez Franusa (Franus 2012a). Surowy zeolit Na-X został poddany procesowi wymiany jonowej przy użyciu roztworu azotanu srebra (0,5 mol/dm³). Pierwsze testy wykonano w celu potwierdzenia powinowactwa chemicznego uzyskanego materiału względem Hg⁰ usuwanej ze strumienia gorącego powietrza. Przepływ gazu ustalono na 0,4 dm³/minutę, a temperatura procesu wyniosła 150°C. Wyjściowe stężenie rtęci wynosiło 130 µg/m³, a czas eksperymentu zaplanowano na 40 minut. Zeolit Ag-X osiągnął 98% skuteczności usuwania rtęci. W dalszej części badań testowano 3 g zeolitu w formie granulowanej w temperaturze 110°C. Gaz nośny odwzorowywał środowisko gazu spalinowego po procesie spalania węgla. Przepływ ustalono na 1,4 dm³/minutę, a wyjściowe stężenie rtęci wynosiło 119 µg/m³. Czas eksperymentu zaplanowano na 120 minut. Po 65 minutach zaobserwowano 10% przebicie złoża. Głównym mechanizmem odpowiedzialnym za wychwytywanie rtęci przez proponowany sorbent była amalgamacja.

Inne prace tej grupy (Wdowin i in. 2014) skupiały się na wykorzystaniu naturalnego zeolitu - klinoptilolitu (pozyskanego ze złoża Sokyrnytsya, Ukraina) oraz zeolitów syntetycznych Na-P1 i Na-X. Fazy syntetyczne zostały wyprodukowane przy użyciu prostej metody hydrotermalnej, stosując popiół lotny jako główny substrat w reakcji otrzymania zeolitów. Należy podkreślić, że powtarzalność uzyskiwanych faz została potwierdzona szeregiem eksperymentów. Przed procesem aktywacji wszystkie zeolity były suszone przez 6 godzin w temperaturze 350°C. Następnie aktywowano je jonami srebra metodą wymiany jonowej. Zeolit Na-P1 został dodatkowo aktywowany przy użyciu metody stapiania z reagentem, tj. AgNO₃. Ilościowa analiza XRD wykazała, że zawartość czystych faz zeolitowych w próbkach była równa odpowiednio 63% dla Na-X, 81% dla Na-P1 oraz 95% dla klinoptilolitu. Jak można zaobserwować w Tabeli 13, w przypadku wszystkich próbek

aktywowanych srebrem występuje spadek wartości powierzchni właściwej S_{BET} oraz całkowitej objętości porów z równoczesnym wzrostem średniej średnicy porów – pośrednio można więc wnioskować, że srebro blokuje część porów zeolitów.

Tabela 13. Właściwości teksturalne oraz wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 (Wdowin i in. 2014).

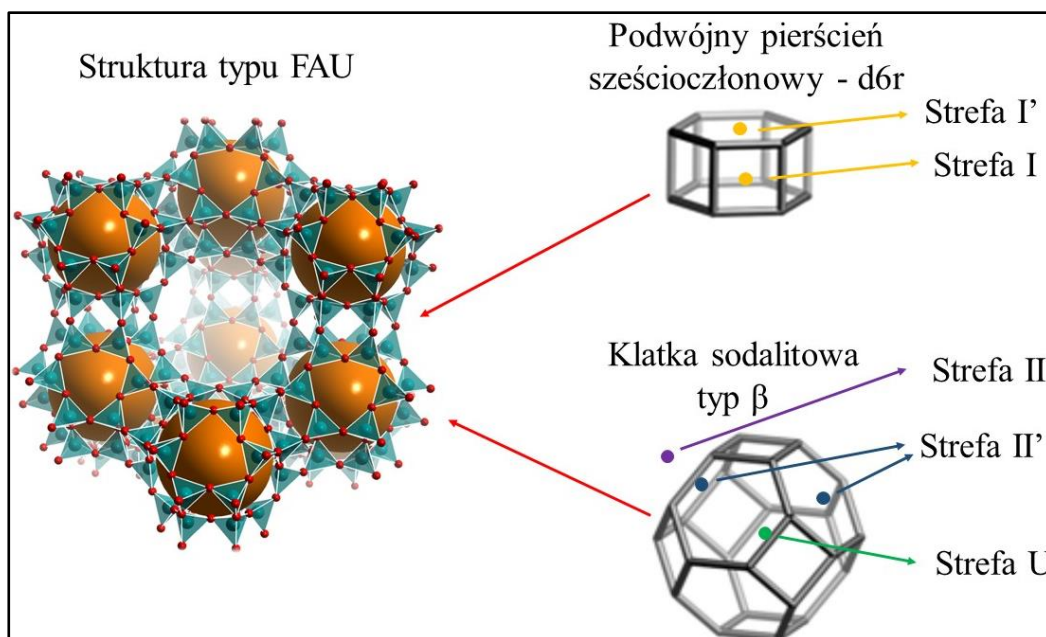
	Klinoptilolit	Klinoptilolit/Ag	Na-X	Na-X/Ag	Na-P1	Na-P1/Ag	Na-P1/Ag stapiany
Powierzchnia właściwa S_{BET} (m^2/g)	19	14	260	203	88	53	65
Całkowita objętość porów (cm^3/g)	0,06	0,04	0,22	0,16	0,34	0,21	0,26
Średnia średnica porów (nm)	50,6	54,75	12,96	15,58	35,43	29,73	35,18
Czas do przebiccia 10% wag. rtęci (minuty)	-	6	-	13431	-	1723	400

W eksperymentach usuwania rtęci z gazu wykorzystywano 0,1 g danego sorbentu, gaz nośny stanowił czysty azot, a przepływ ustalono na 0,08 $dm^3/minutę$. Rtęć była generowana w temperaturze 30°C ($\pm 0,5^\circ C$) i jej stężenie wynosiło 36 $\mu g/m^3$. Surowe zeolity nie były w stanie usuwać więcej niż 10% wag. rtęci – ich testy przerwano po godzinie. Wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 pokazały, że dodatek Ag do badanych próbek poprawił wydajność zeolitów syntetycznych pod względem wychwytywania rtęci. Największą efektywność obserwowano dla zeolitu Na-X aktywowanego srebrem, ma on największą powierzchnię właściwą S_{BET} i najwyższe wartości objętości mikroporów i mezoporów. W przybliżeniu czterokrotnie niższy wynik usuwania Hg^0 obserwowano dla zeolitu Na-P1 aktywowanego srebrem. Bardzo niskie wartości uzyskał naturalny klinoptilolit aktywowany srebrem. Brak efektywności klinoptilolitu (surowego i aktywowanego srebrem) został potwierdzony w literaturze (Moutsatsou i in., 2006). W oparciu o wykonane badania autorzy stwierdzili, że amalgamacja jest jednym z mechanizmów odpowiedzialnych za wychwytywanie rtęci, ponadto znaczną rolę odgrywa też wielkość porów oraz powierzchnia właściwa.

6.3.4. Charakterystyka krystalograficzna syntezowanych struktur zeolitowych

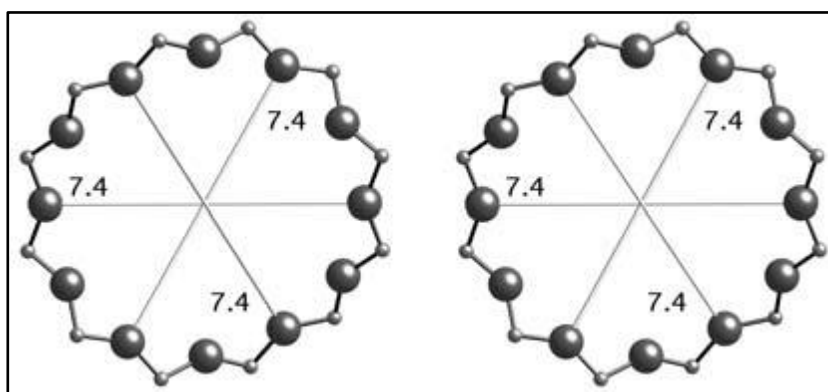
Zeolit X – ogólna charakterystyka krystalograficzna

Zeolit Na-X reprezentuje grupę struktur typu FAU (*Faujasite*) (Baerlocher i in., 2007). Zeolit ten został po raz pierwszy syntezowany przez R. M. Miltona w laboratoriach Union Carbide w latach sześćdziesiątych XX w. Jest to (obok zeolitu A) najczęściej używany przemysłowo przedstawiciel grupy zeolitów niskokrzemowych o ogólnym wzorze chemicznym $[(Ca,Mg,Na_2)_{29} (H_2O)_{240}] [Al_{58}Si_{134}O_{384}]$. Struktury te krystalizują w układzie regularnym, posiadają grupę symetrii Fd3m i wyjściowy parametr komórki elementarnej: $a = 24,3\text{\AA}$. Zeolity typu FAU charakteryzują się gęstością struktury rzędu 12,7 atomów T/1000 \AA^3 . Struktury FAU mogą być zbudowane z następujących jednostek SBU: 6-6; 6-2; 6; 4-2; 1-4-1 lub 4. Materiały z tej grupy zbudowane są z dwóch jednostek CBU. Są to (przedstawione na Rysunku 5) podwójny pierścień sześcioczłonowy (*ang. double-six-ring d6r*) oraz klatka sodalitowa (*ang. sodalite cage*). Zeolit Na-X posiada bardzo dobre właściwości kationowymienne. Jest to pochodna jego budowy wewnętrznej i obecności tzw. stref kationowymiennych. W zeolicie typu FAU wyróżniono szereg takich stref. Strefa I jest zlokalizowana w centrum pryzmy heksagonalnej (*d6r*), a I' u jej wejścia przy kontakcie z klatką/komorą sodalitową. Strefa II znajduje się w dużej klatce (*ang. large cage*) sąsiadującej z podwójnym pierścieniem sześcioczłonowym - *d6r*, II' jest umiejscowiona blisko pojedynczego pierścienia sześcioczłonowego w klatce sodalitowej. Strefa nazwana U jest zlokalizowana w centrum klatki sodalitowej, natomiast strefy IV i V znajdują się w komorach dużej superklatki (Baerlocher i in. 2007; Karge i Weitkamp 2002; Weitkamp i Puppe 1999).



Rysunek 5. Struktura zeolitu typu FAU, jednostki CBU oraz lokalizacja pozycji wymiennych. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007; Chemical Structure 2020a).

Rysunek 6 przedstawia strukturę kanałów zeolitowych występujących w zeolitach typu FAU.

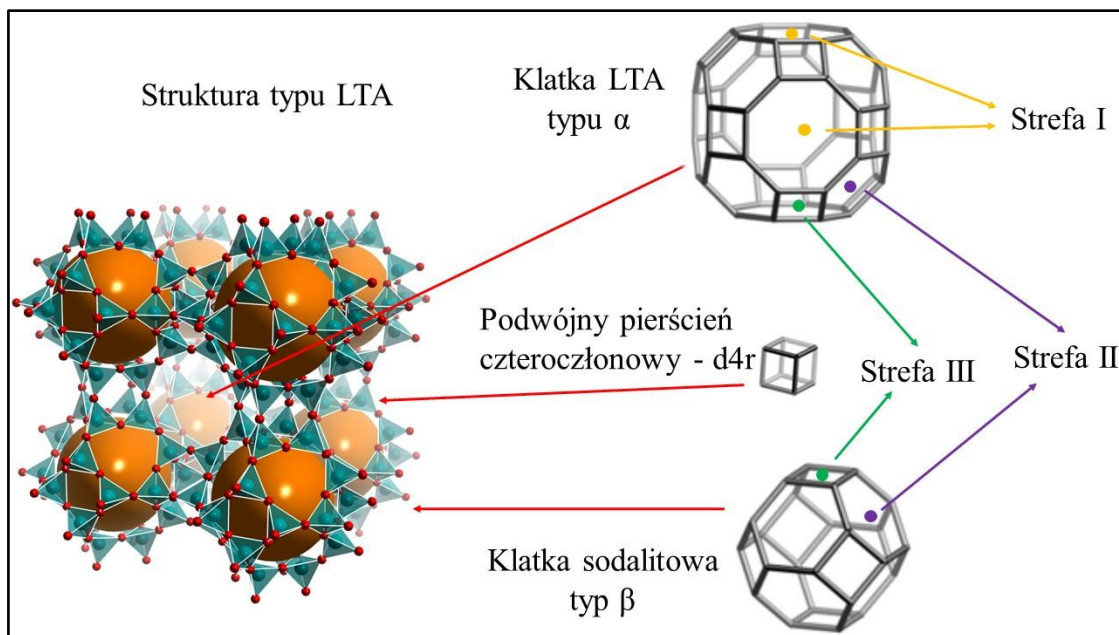


Rysunek 6. Pierścień dwunastoczłonowy, średnice kanałów 7,4 x 7,4Å. Projektacja wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej <111>. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).

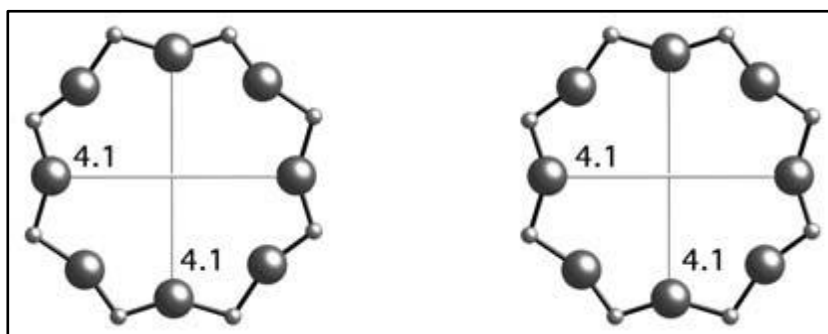
Zeolit A – ogólna charakterystyka krystalograficzna

Zeolit Na-A reprezentuje grupę struktur typu LTA (*Linde Type A*) (Baerlocher i in. 2007) o ogólnym wzorze chemicznym: $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$. Struktury te krystalizują w układzie regularnym, posiadają grupę symetrii Pm-3m i wyjściowy parametr komórki elementarnej: $a = 11,9\text{Å}$. Struktury LTA mogą być zbudowane z następujących jednostek SBU: 8; 4-4; 6-2; 6; 1-4-1 lub 4. Materiały z tej grupy zbudowane są z trzech jednostek CBU powiązanych w charakterystyczny sposób. CBU występujące w typie struktur LTA to

podwójny pierścień czteroczłonowy (*double-four-ring d4r*), klatka sodalitowa typu β (*ang. sodalite cage*) oraz klatka LTA typu α (*LTA cage*). Ten typ struktur zeolitowych znalazł szerokie zastosowanie między innymi ze względu na dobre właściwości jonowymienne (Breck, 1974). W grupie LTA wyróżnia się trzy formy jonowymienne: 3A (odmiana potasowa), 4A (odmiana sodowa) oraz 5A (odmiana wapniowa) (Payra i Dutta, 2003). Zeolity typu LTA posiadają bardzo dobre właściwości jonowymienne, ze względu na bardzo niski stosunek Si/Al, zazwyczaj bliski 1. Skutkuje to ujemnym wypadkowym ładunkiem struktury, co wpływa na duże powinowactwo do wprowadzania do struktury kationów mogących kompensować ujemny ładunek. W zeolicie typu LTA także wyróżniono kilka pozycji wymiennych. Strefa I ulokowana jest blisko centrum pojedynczego pierścienia ośmioczłonowego, będącego jedną z jednostek budujących klatkę typu α . Strefa II znajduje się w centrum pojedynczego pierścienia sześcioczłonowego, który jest jednostką budującą dwa typy klatek: α oraz β (klatka sodalitowa). Strefa III jest zlokalizowana w centrum pojedynczego pierścienia czteroczłonowego, obecnego również w obu typach klatek. Strefa II jest wskazywana przez badaczy jako najbardziej wydajna, z kolei strefa III jako najmniej wydajna w procesie wymiany jonowej. W przypadku tego zeolitu rodzaj kationu wymiennego determinuje właściwości selektywnej sorpcji. Gdy pozycja I jest zajęta przez kation Na^+ o promieniu jonowym = 0,93Å, częściowo blokowany jest dostęp do kanału tworzonego przez pierścień ośmioczłonowy (Rysunek 7). Droga do klatki α jest dostępna jedynie dla cząstek o średnicy mniejszej niż 4Å. Kiedy dochodzi do wymiany jonowej i kation Na^+ jest zastępowany kationem K^+ o promieniu jonowym = 1,33Å, prześwit przez pierścień ośmioczłonowy jest jeszcze bardziej zredukowany. Do klatki α mogą się przedostać jedynie cząsteczki o średnicy mniejszej niż 3Å. Kiedy kationy Na^+ są zastępowane kationami Ca^{2+} pozycja I zostaje pusta, dzięki czemu kanał jest w pełni dostępny (Baerlocher i in. 2007; Salmas i in. 2013; Subramanian i Seff 1977). Rysunek 8 przedstawia strukturę kanałów zeolitowych występujących w zeolitach typu LTA.



Rysunek 7. Struktura zeolitu typu LTA, jednostki CBU oraz lokalizacja pozycji wymiennych. Na podstawie: (Chemical Structure, 2020b)(Baerlocher i in. 2007).



Rysunek 8. Pierścień ośmioczłonowy, średnice kanałów 4,1 x 4,1Å. Projektcja wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej $\langle 100 \rangle$. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

7. Metodyka

7.1. Metodyka syntez

Do syntezy materiałów zeolitowych użyto dwóch rodzajów popiołów lotnych będących ubocznymi produktami w procesie spalania stałych paliw kopalnych. Próbkki popiołów pochodziły z konwencjonalnego spalania węgla (i) brunatnego i (ii) kamiennego w kotłach pyłowych, zostały nazwane odpowiednio CFA oraz FFA. Jako czynnik alkalizujący środowisko konwersji popiołów lotnych w zeolity użyto wodorotlenku sodu produkowanego przez firmę STANLAB. W procesie wymiany jonowej użyto azotanu srebra (AgNO_3) firmy GPR RECTAPURE oraz azotanu żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) firmy CHEMPUR.

7.1.1. Synteza zeolitu X (typ FAU)

Do wytworzenia materiału zeolitowego typu FAU wykorzystano zmodyfikowaną dwustopniową metodę syntezy (Boycheva i in 2014). W celu optymalizacji warunków wytwarzania przeprowadzono szereg syntez, modyfikując parametry procesu, takie jak czas fuzji, czas właściwej syntezy hydrotermalnej oraz stosunek wagowy NaOH/popiół lotny (Kunecki i in., 2017). Pozwoliło to zoptymalizować warunki otrzymywania zeolitów o jak najlepiej wykształconej strukturze. W pierwszej kolejności odważono odpowiednio wyliczone ilości NaOH oraz popiołów lotnych w stosunku wagowym równym 2. Materiał został zhomogenizowany i utarty przy użyciu młynka mechanicznego w czasie 2 minut, przy prędkości rotora 350 rpm. Użyty został wkład ze stali nierdzewnej. Zhomogenizowany materiał umieszczono w ceramicznych naczyniach i poddano fuzji w temperaturze 550°C przez 1 godzinę, przy wzroście temperatury $3^\circ\text{C}/\text{minutę}$. Po zakończeniu procesu fuzji termicznej materiał stygł w piecu do temperatury pokojowej. Powstały spiek ponownie utarto przy takich samych ustawieniach młynka mechanicznego. Następnie materiał zważono, umieszczono w polipropylenowych reaktorach i zalano wodą destylowaną w stosunku wagowym faza stała/ H_2O równym 0,125. W celu podwyższenia stosunku molowego Si/Al dodano także bogaty w Si filtrat (roztwór poreakcyjny), stanowiący residuum otrzymane z reakcji syntezy zeolitów z prototypowej instalacji do produkcji zeolitów w skali ćwierć-technicznej opisanej przez Wdowin i inni (2014). Filtrat był dodawany w analogicznym stosunku wagowym jak woda

destylowana. Następnie, dodawano AgNO_3 oraz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w stosunku wagowym do spieku: 1:100; 7,5:100 oraz 15:100. Szczelnie zamknięte pojemniki polipropylenowe z mieszaninami umieszczono na wytrząsarce na okres 4h. Następnie tak spreparowane wsady poddano właściwej syntezie hydrotermalnej w temperaturze 80°C i czasie 6h. Produkty syntezy zostały kilkakrotnie przepłukane wodą destylowaną w celu pozbycia się nadmiaru NaOH oraz resztek azotanów. Ostatnim krokiem przygotowania surowych zeolitów było ich suszenie w 105°C przez 12 godzin (Wdowin i in. 2014).

7.1.2. Synteza zeolitu A (typ LTA)

Do wytworzenia materiału zeolitowego typu LTA wykorzystano analogiczną metodę jak w przypadku syntezy zeolitu typu FAU, z kilkoma modyfikacjami. W pierwszej kolejności odważono odpowiednio wyliczone ilości NaOH oraz popiołów lotnych w stosunku wagowym równym 1,25. Materiał został zhomogenizowany i utarty przy użyciu młynka mechanicznego w czasie 2 minut, przy prędkości rotora 350 rpm. Użyty został wkład ze stali nierdzewnej. Zhomogenizowany materiał umieszczono w ceramicznych naczyniach i poddano fuzji w temperaturze 550°C przez 1 godzinę, przy wzroście temperatury $3^\circ\text{C}/\text{minutę}$. Po zakończeniu procesu fuzji termicznej, materiał stygł w piecu do temperatury pokojowej. Powstały spiek ponownie utarto przy takich samych ustawieniach młynka mechanicznego. Następnie materiał zważono, umieszczono w polipropylenowych reaktorach i zalano wodą destylowaną w stosunku 0,25. Następnie dodawano AgNO_3 oraz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w stosunku wagowym do spieku: 1:100; 7,5:100 oraz 15:100. W celu obniżenia stosunku molowego Si/Al dodano folię aluminiową zawierającą $>98\%$ glinu. Szczelnie zamknięte pojemniki polipropylenowe z mieszaninami umieszczono w wytrząsarce na czas 4h. Następnie tak spreparowane wsady poddano właściwej syntezie hydrotermalnej w temperaturze 80°C i czasie 6h. Produkty syntezy zostały kilkakrotnie przepłukane wodą destylowaną w celu pozbycia się nadmiaru NaOH oraz resztek azotanów. Ostatnim krokiem przygotowania surowych zeolitów było ich suszenie w 105°C przez 12 godzin.

Substancje aktywujące syntezowane zeolity zostały wybrane w oparciu o dane literaturowe dotyczące ich właściwości fizykochemicznych, informacje wskazujące na możliwość wbudowania dostarczonych wraz z nimi kationów (Ag^+ oraz Fe^{2+}) w strukturę zeolitów typu FAU i LTA. Kolejnym powodem ich wyboru była potwierdzona w literaturze możliwość wiązania się srebra i żelaza z rtęcią (Qi i in., 2015; Sun i in., 2018). Tabela 14 pokazuje wartości promieni jonowych i atomowych, a także elektroujemności (w skali Paulinga

oraz w skali Allreda-Rochowa) wybranych kationów, które były obecne w środowisku syntezy i mogły wbudowywać się w strukturę syntezowanych materiałów zeolitowych. Kationy o zbliżonych wartościach promieni jonowych/atomowych mogą konkurować o tą samą pozycję kationu wymiennego w strukturze zeolitu. Z kolei elektroujemność, będąca miarą tendencji do przyciągania elektronów przez atomy danego pierwiastka, gdy tworzy on związek chemiczny z atomami innego pierwiastka wskazuje, które pierwiastki będą miały większe predyspozycje do wbudowania się w strukturę sorbentów (Lide, 2005).

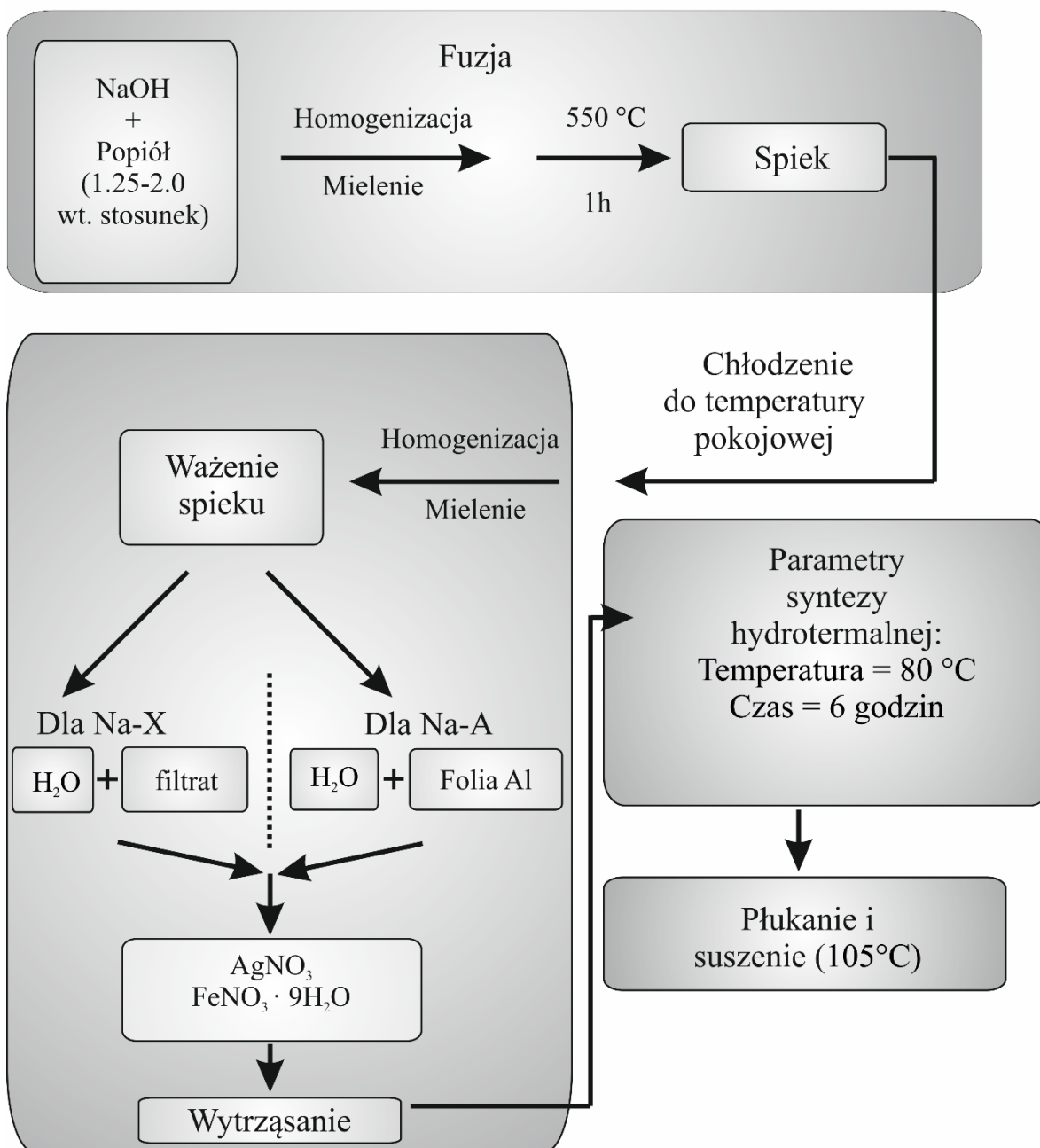
Tabela 14. Wartości promieni jonowych, atomowych oraz elektroujemności w skali Paulinga dla wybranych kationów obecnych w środowisku syntezy i aktywacji zeolitów.

Kation	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Ag ⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺
Promień jonowy [Å]	1,02	1,38	0,72	1,00	0,82	1,13	0,26	0,53	0,61
Promień atomowy [Å]	1,91	2,35	1,60	1,97	1,24	1,44	1,18	1,43	1,47
Elektroujemność w skali Paulinga	0,9	0,9	1,2	1,0	1,9	1,9	1,8	1,5	1,5
Elektroujemność w skali Allreda-Rochowa	1,01	0,91	1,23	1,04	1,64	1,42	1,74	1,47	1,32

Skala elektroujemności Paulinga jest to skala empiryczna oparta na doświadczalnych wielkościach termodynamicznych. Wciąż jest ona najczęściej używana, jednak ze względu na niską precyzję może prowadzić do błędnych wniosków. Allred i Rochow obliczyli elektroujemność na podstawie liczby atomowej i efektywnego promienia walencyjnego atomów. Skala Allreda-Rochowa opiera się na pojęciu „siły przyciągania” elektronów przez jądra atomów. Dane literaturowe wskazują, że skala Allreda-Rochowa daje często lepsze wyniki praktyczne od skali Paulinga, gdyż bierze ona pod uwagę nie tylko ogólny stosunek ładunku elektronów do promienia walencyjnego, lecz także bezpośrednie oddziaływanie poszczególnych elektronów z jądrem (Bielanski 2002; Lide 2005; MacKay i in. 2002).

Rysunek 9 przedstawia uproszczony schemat prowadzonych dwustopniowych syntez wraz z procesem równoczesnej aktywacji zeolitów związkami azotanów srebra i żelaza.

Dwustopniowa synteza + aktywacja



Rysunek 9. Uproszczony schemat prowadzenia syntez zeolitów wraz z procesem aktywacji.

Na rysunku 10 przedstawiono wykaz otrzymanych sorbentów wraz z nazewnictwem próbek, które zostały opisane w kolejnym akapicie.



Rysunek 10. Wykaz zeolitów otrzymanych w ramach syntez i aktywacji.

Popiół lotny klasy F i C opisano jako FFA oraz CFA. Zeolity X uzyskane z popiołów lotnych klasy F i C są opisane odpowiednio jako FFA-X oraz CFA-X. Zeolity A opisano analogicznie jako FFA-A oraz CFA-A. Próbkę modyfikowaną posiadają w nazwie dodatkowy człon (Ag1%; Ag7,5%; Ag15%, Fe1%; Fe7,5%; Fe15%) wskazujący na rodzaj substancji, która posłużyła do modyfikacji zeolitów oraz jej koncentrację. Przykładowo próbka opisana jako FFA-X Ag1% to zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy F, modyfikowany azotanem srebra w ilości (1% wag. AgNO_3 w stosunku do masy spieku uzyskanego po fuzji termicznej).

W toku prowadzonych badań dokonano charakterystyki fizykochemicznej materiałów wyjściowych – popiołów lotnych będących ubocznymi produktami konwencjonalnego spalania węgla kamiennego i brunatnego oraz produktów syntez – zeolitów X (typu FAU) oraz A (typu LTA) modyfikowanych azotanami srebra (AgNO_3) oraz żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Badania prowadzono z wykorzystaniem narzędzi nowoczesnej analizy instrumentalnej, a także prototypowej instalacji SBPR.

7.2. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego – rentgenowska, spektroskopia fluorescencyjna – XRF

Jakościowa, półilościowa analiza chemiczna została wykonana przy użyciu metody energodispersywnej fluorescencji rentgenowskiej (*ang. EDXRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Wykorzystano aparat firmy PANanalytical, model Epsilon 3. Badanie przeprowadzono w zakresie Na-Am na aparacie wyposażonym w lampę RTG Rh 9 W, 50 kV,

1 mA, 4096 kanałowy analizator widma, 6 filtrów pomiarowych (Cu-500, Cu-300, Ti, Al-50, Al-200, Ag) oraz wysokorozdzielczy, półprzewodnikowy detektor SDD (okienko Be, o grubości 50 μm) chłodzony ogniwem Peltier'a. Dokładność tej metody to około 0,1%.

7.3. Analiza strukturalna – dyfraktometria rentgenowska, metoda proszkowa – XRD

Analiza składu fazowego materiału wyjściowego oraz otrzymanych sorbentów została przeprowadzona przy użyciu metody proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (*ang. PXRD – Powder X-Ray Diffraction*). Wykorzystano dyfraktometr firmy PANalytical, model X'pertPRO MPD z goniometrem PW 3020, wyposażony w lampę Cu ($\text{CuK}\alpha=1,54178 \text{ \AA}$) oraz grafitowy monochromator. Analizy rentgenostrukturalne przeprowadzono w zakresie kątowym 5-65 $^{\circ}2\theta$. Krok pomiarowy wynosił 0,02 $^{\circ}2\theta$, a czas był równy 5 sekund na krok. Przed analizą wszystkie próbki były ucierane w moździerzu agatowym, homogenizowane, a następnie umieszczane w specjalnych holderach. Oprogramowanie PANalytical X'Pert Highscore zostało użyte do wygenerowania i obróbki dyfraktogramów. Identyfikacja faz krystalicznych została wykonana wykorzystując bazę danych PDF-2 z 2010 roku, sformalizowaną przez ICDD (Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych, *ang. The International Centre for Diffraction Data*) oraz IZA-SC (specjalna komisja *International Zeolite Association Structure Commission* działająca z ramienia Międzynarodowego Towarzystwa Zeolitowego (*International Zeolite Association*)).

7.4. Analiza morfologii – skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM

Analizę morfologii w mikroobszarze oraz jakościową, półilościową analizę składu chemicznego materiałów wyjściowych oraz otrzymanych sorbentów przeprowadzono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (*ang. Scanning Electron Microscopy*). Wykorzystano mikroskop FEI Quanta 250 FEG, wyposażony w działło elektronowe z katodą LaB_6 , detektor elektronów wtórnych SE (*ang. Secondary Electrons*) oraz przystawkę do analiz chemicznych w mikroobszarze EDS (*ang. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) firmy EDAX, wykorzystującą zjawisko dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego. Wszystkie analizy były prowadzone w warunkach wysokiej próżni. W celu zwiększenia przewodności, przed analizami wszystkie próbki były napyłane około 50 nm warstwą węgla przy użyciu napyłarki Quorum Q150T. Dla wszystkich badanych próbek stosowane było

napięcie przyspieszające 15 keV. Wykorzystując przystawkę do analiz chemicznych EDS, dokonano detekcji pierwiastków o liczbie atomowej większej od boru (>5), których zawartość była większa niż 0,1%.

7.5. Analiza stężenia rtęci całkowitej w sorbentach

Stężenia rtęci całkowitej w sorbentach mierzono na analizatorze przystosowanym do badań próbek ciekłych i gazowych. Analizator posiada moduł pomiarowy ASA (atomowa spektroskopia absorpcyjna), w którym mierzone są zimne pary rtęci uwolnione wcześniej z próbek i gromadzone w amalgamatorze. Po podgrzaniu do około 650°C amalgamator uwalnia zgromadzoną wcześniej rtęć i przy długości fali 253,7 nm następuje pomiar absorpcji promieniowania w dwóch szeregowo umieszczonych kuwetach pomiarowych (dwie czułości: krótkiej – pomiar HIGH oraz długiej – pomiar LOW). Wszystkie pomiary powtarzano co najmniej trzykrotnie i przedstawione są ich średnie arytmetyczne uzupełnione o wartość odchylenia standardowego (SD) i względnego odchylenia standardowego (RSD).

7.6. Badania wychwytywania Hg⁰ ze strumienia obojętnego gazu nośnego – SBPR-1

7.6.1. Opis instalacji SBPR-1

Do testowania otrzymanych zeolitów oraz ich form aktywowanych została wykorzystana prototypowa instalacja SPBR-1 – System Badawczy Par Rtęci. Instalacja wykonana została przez firmę Optister – Zaawansowana Automatyka. Jest to półautomatyczna aparatura naukowo-badawcza przeznaczona do generacji par rtęci, stabilizacji temperatury gazu, sterowania przepływem, rejestracji ciśnienia i temperatury oraz stężenia rtęci. Obojętny gaz nośny (argon) podawany jest z zewnętrznego zbiornika zasilającego, następnie przedostaje się przez regulator przepływu, który utrzymuje zadaną wartość na żądanym poziomie. Sterownik reguluje poziomem przepływu gazu na podstawie wartości parametru wprowadzonego w aplikacji obsługi stanowiska. Instalacja wykorzystuje zasilanie sieciowe o napięciu 230 V i częstotliwości 50 Hz z uziemieniem i wyłącznikiem różnicowo-prądowym. Jest także podłączona do wydzielonej instalacji kominowej o przepływie >80 m³/godzinę. Układ został stworzony z najwyższej jakości materiałów i gotowych podzespołów. W celu zapewnienia jak najmniejszej ewentualnej interakcji elementów konstrukcyjnych stanowiska z rtęcią zastosowano dodatkowe zabezpieczenia, takie jak zawory oraz przewody, zarówno teflonowe jak i wykonane ze stali nierdzewnej. W górnej części obudowy zamontowane są dwa

wentylatory. Jeden działa w trakcie pomiaru w sposób ciągły, drugi uaktywnia się przy awariach. W instalacji można wyróżnić kilka podzespołów.

Układ pomiarowo-sterujący.

Głównym elementem układu pomiarowo-sterującego jest sterownik PAC (*ang. Programmable Automation Controller*), który rejestruje sygnały mierzone, takie jak: temperatura, ciśnienia w układzie, stężenie Hg^0 , oraz kontroluje przepływ, temperaturę i steruje całym procesem.

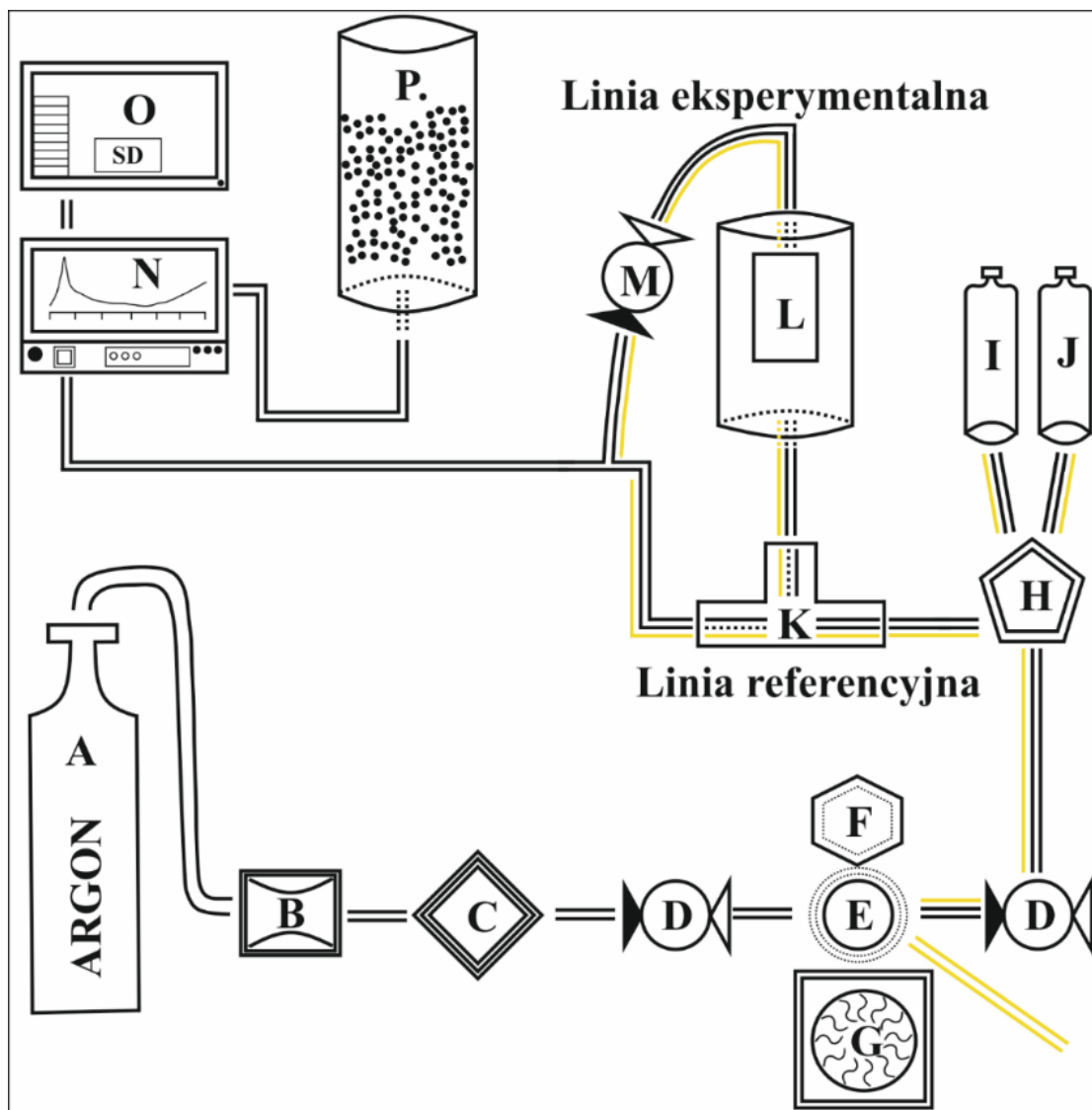
Panel Sterowania.

Do sterownika podłączono zewnętrzny wyświetlacz dotykowy, na którym prezentowane są informacje o stanie pracy urządzenia, oraz możliwa jest jego konfiguracja poprzez zmianę ustawień fabrycznych. Użytkownik może wprowadzać parametry dotyczące przepływu gazu, stężenia rtęci oraz czasu realizacji badania. Sterownik rejestruje następujące wielkości fizyczne:

- a) prędkość przepływu gazu,
- b) ciśnienie,
- d) temperaturę w generatorze par.

Ponadto wykonywana jest kompletna rejestracja przez analizator stężenia, a wyniki zapisywane są do pliku w formacie *.csv.

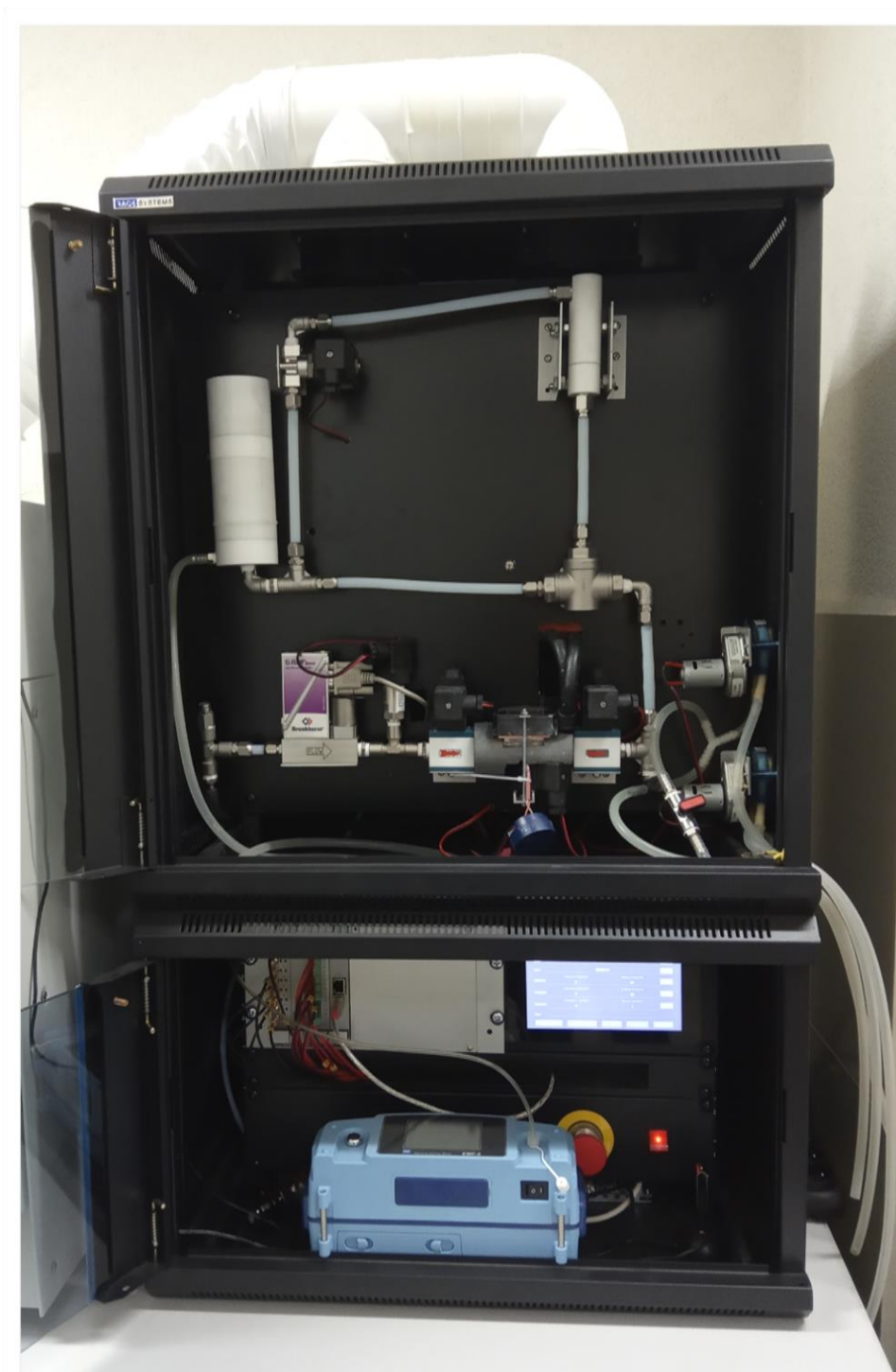
Rysunki 11-14 przedstawiają uproszczony schemat budowy instalacji SBPR-1, a także fotografie urządzenia.



Rysunek 11. Uproszczony schemat budowy Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1).

- A) Zbiornik na gaz nośny – argon,
- B) Regulator przepływu gazu,
- C) Czujnik ciśnienia,
- D) Zawór 1,
- E) Generator par rtęci,
- F) System wzbudzenia i przekazu par rtęci,
- G) System chłodzenia generatora par rtęci,
- H) System czyszczenia układu,
- I) Zbiornik na kwas azotowy,
- J) Zbiornik na wodę destylowaną,
- K) Zawór 2,

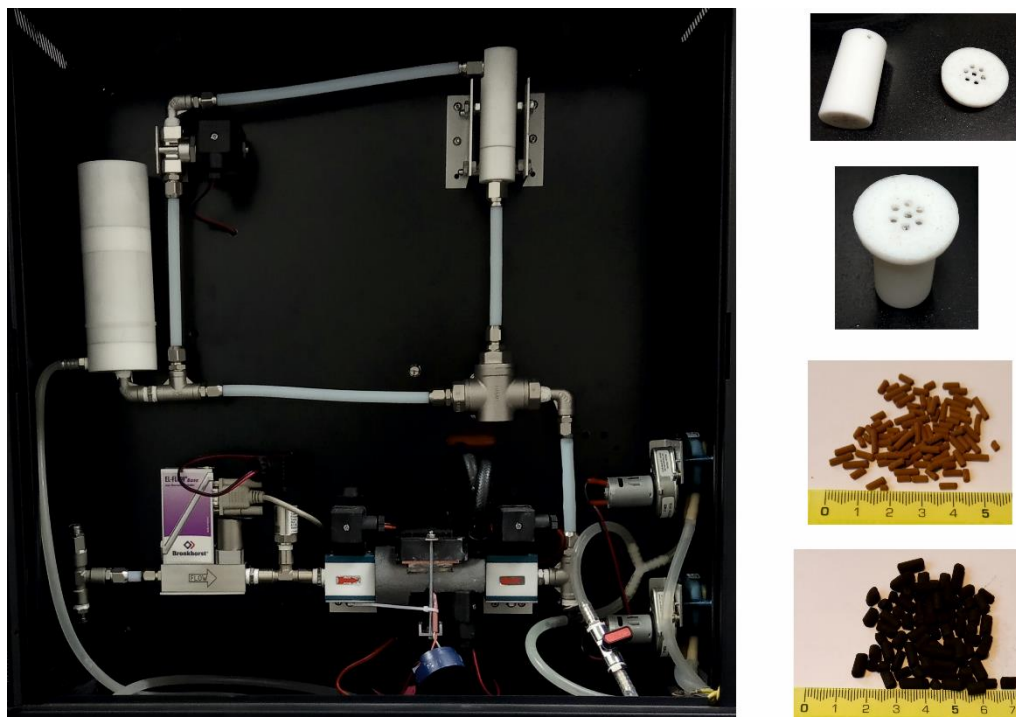
- L) Komora na sorbent,
- M) Zawór 3,
- N) Panel sterowania,
- O) Analizator EMP-2,
- P) Zbiornik na węgiel aktywny.



Rysunek 12. System Badawczy Par Rtęci (SBPR-1).



Rysunek 13. Panel sterowania Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1) oraz analizator EMP-2.



Rysunek 14. Układ pomiarowy Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1) oraz przykładowe materiały do badań.

Pomiar stężenia rtęci w gazie jest wykonywany w czasie rzeczywistym przy pomocy urządzenia EMP-2 firmy NIPPON Instruments Corporation (Rysunek 12 i 13). Do detekcji używana jest metoda absorpcji atomowej zimnych par o długości fali 253,7 nm. Na podstawie dokumentacji producenta, w Tabeli 15 przedstawiono najważniejsze dane techniczne detektora EMP-2.

Tabela 15. Najważniejsze dane techniczne detektora NIPPON EMP-2.

Metoda pomiaru	Absorpcja atomowa zimnych par
Substancja mierzona	Rtęć w postaci gazowej
Zakres pomiarowy	0 – 999,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Rozdzielczość w trybie normalnym/jednominutowym	1,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Rozdzielczość w trybie statycznym	0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Precyzja	CV<10% @ 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Temperatura pracy	0 – 40°C

7.6.2. Warunki prowadzenia eksperymentów

Jako że niniejsza praca jest ukierunkowana na badanie efektywności usuwania Hg^0 , dla uniknięcia ewentualnych przemian specjacji, utleniania Hg^0 do Hg^{2+} testy były prowadzone w środowisku gazu obojętnego – argonu. Każdy test zaczyna się etapem przepłukania instalacji argonem w celu oczyszczenia go z ewentualnych pozostałości rtęci. Następnie gaz nośny z parami rtęci zostaje przepuszczony przez tor referencyjny, wykorzystywany do stabilizowania stężenia i kalibracji urządzenia w trakcie pomiarów. Po zadaniu żądanej wartości stężenia układ mechanicznego wzbudzenia i transferowania par rtęci stabilizuje stężenie na zadanym poziomie (Rysunek 12 i 14). Aby rozpocząć kolejny etap badań, tj. pomiary sorpcji rtęci na sorbencie, wartość stężenia Hg^0 musi oscylować w zakresie +/- 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w stosunku do wartości zadanej, a następnie przez przynajmniej 1 minutę pozostawać stabilna w zakresie +/- 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Po spełnieniu tego warunku zawór trójdzielny zamyka tor referencyjny i otwiera tor eksperymentalny, na którym znajduje się komora wraz z badanym sorbentem. Przepływ strumienia gazu przez tor eksperymentalny trwa 10 minut, następnie dochodzi do kolejnego przekierowania strumienia gazu na tor referencyjny w celu kalibracji urządzenia i ponownego ustabilizowania stężenia Hg^0 . Po spełnieniu przyjętego warunku, tj. stężenie Hg^0 przez przynajmniej 1 minutę musi pozostawać stabilne w zakresie +/- 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, następuje

ponowne przekierowanie strumienia gazu z parami rtęci na tor eksperymentalny i rozpoczyna się kolejny cykl testowy badanego sorbentu.

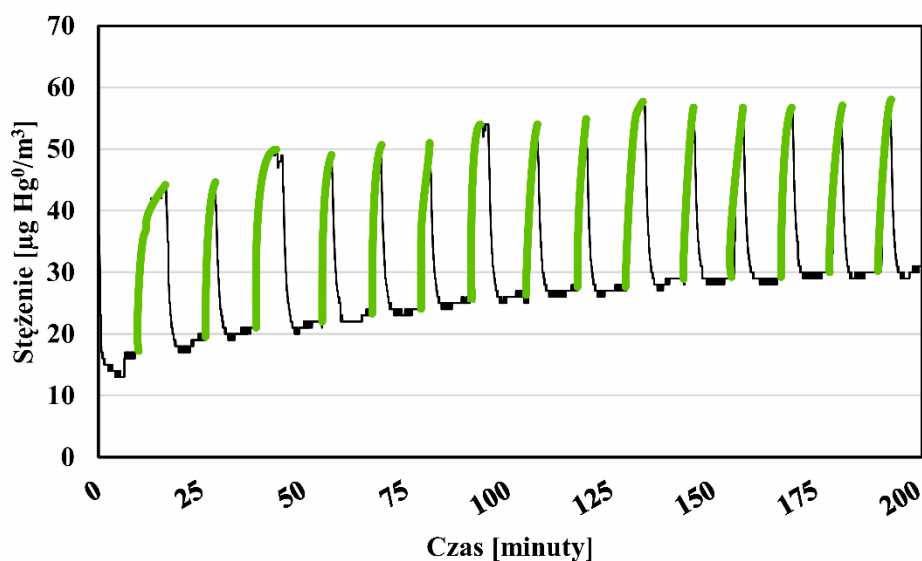
Wszystkie testy prowadzono przy następujących parametrach SBPR-1:

- czas przepłukiwania argonem = 2 minuty;
- przepływ gazu podczas przepłukiwania = 0,5 dm³/minutę;
- warunek konieczny do rozpoczęcia testu: wartość stężenia Hg⁰ musi oscylować w zakresie +/- 5 µg/m³ w stosunku do wartości zadanej, a następnie przez przynajmniej 1 minutę pozostawać stabilna w zakresie +/- 1 µg/m³;
- warunek konieczny do wykonania kolejnych cykli na linii eksperymentalnej: stężenie Hg⁰ przez co najmniej 1 minutę musi pozostawać stabilne w zakresie +/- 1 µg/m³;
- przepływ gazu nośnego = 0,2 dm³/minutę;
- temperatura generatora par rtęci ≈ 24°C;
- zadane stężenie Hg⁰ = 40 µg/m³;
- czas eksperymentu = 200 minut.

Układ zakończony jest złożem węgla aktywnego, który ma na celu neutralizację rtęci przebijającej się przez złożę badanego sorbentu. W tym celu używany był komercyjny węgiel aktywny AC WAD Hg4S. Złoże było wymieniane systematycznie w trakcie prowadzenia badań. Zapewniło to bezpieczeństwo pracy operatora instalacji SBPR-1.

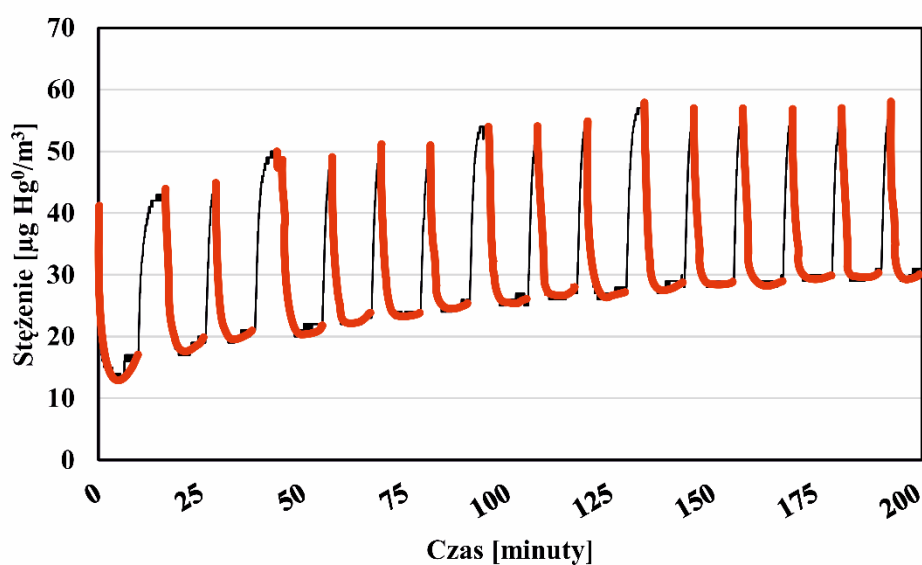
7.6.3. Efektywność usuwania Hg⁰ przez badane sorbenty

Do oszacowania procentowego wyniku wskazującego na efektywność usuwania rtęci wykorzystano metodę średniej arytmetycznej. Średnie stężenie rtęci na linii referencyjnej SBPR-1 (CHg^0_{ref}) obliczano jako średnią arytmetyczną wartości stężenia Hg⁰ we wszystkich cyklach kalibracji urządzenia (Rysunek 15).



Rysunek 15. Zakres wykresu usuwania Hg^0 do wyliczenia średniego stężenia Hg^0 na linii referencyjnej.

Analogicznie, średnie stężenie Hg^0 podczas działania sorbentów (CHg^0_{eks}) obliczano poprzez wyznaczenie średniej arytmetycznej ze wszystkich cykli testowych, kiedy gaz z rtęcią przepływał przez złożę sorbentu (Rysunek 16).



Rysunek 16. Zakres wykresu usuwania Hg^0 do wyliczenia średniego stężenia Hg^0 na linii eksperymentalnej.

Efektywność usuwania rtęci [%] przez dany sorbent ($EU Hg^0$) była wyliczana według wzoru:

$$EU Hg^0 = \frac{1 - CHg^0_{eks}}{CHg^0_{ref}} \cdot 100$$

Gdzie:

- CHg^0_{eks} oznacza średnie stężenie rtęci na linii eksperymentalnej podczas całego eksperymentu [$\mu g Hg^0/m^3$].

- CHg^0_{ref} oznacza średnie stężenie rtęci na linii referencyjnej podczas całego eksperymentu [$\mu g Hg^0/m^3$].

Jednostkowa ilość rtęci usuniętej przez dany sorbent podczas całego eksperymentu ($JIU Hg^0$) w przeliczeniu na m^3 [$\mu g Hg^0/m^3$] została wyliczona według wzoru:

$$JIU Hg^0 = CHg^0_{ref} \cdot EU Hg^0$$

Obliczeń dla poszczególnych próbek dokonano z uwzględnieniem ilości 10-cio minutowych cykli eksperymentu, podczas których dany sorbent reagował z Hg^0 . Jako że każdy cykl trwał 10 minut, a przepływ gazu ustalony był na $0,0002 m^3/min$, ilość gazu nośnego z Hg^0 ($V_t gn$) [m^3], która została przepuszczona przez sorbent w czasie całego 200-stu minutowego eksperymentu, można oszacować ze wzoru:

$$V_t gn = \text{Ilość cykli eksperymentu} \cdot \frac{0,0002 m^3}{min} \cdot 10min$$

Dzięki temu możliwe jest także oszacowanie średniej masy par Hg^0 wygenerowanej w trakcie danego testu ($\acute{S}r. MP Hg^0 W$) [μg] oraz rzeczywistej ilości Hg^0 usuniętej przez badany sorbent ($\acute{S}r. RM Hg^0 U$) [μg]. Średnia masa par Hg^0 wygenerowanej podczas danego eksperymentu [μg] była obliczana na podstawie następującego wzoru:

$$\dot{S}r. MP Hg^0 W = V_t gn \cdot CHg^0_{ref}$$

Rzeczywista całkowita ilość rtęci usuniętej podczas danego eksperymentu [μg] została wyliczana z wzoru:

$$\dot{S}r. RM Hg^0 U = V_t gn \cdot JIU Hg^0$$

Rzeczywista ilość rtęci usuniętej podczas pojedynczego cyklu eksperymentu ($\dot{S}r. RM Hg^0 U_c$) [μg] została wyliczona według wzoru:

$$\dot{S}r. RM Hg^0 U_c = \frac{\dot{S}r. RM Hg^0 U}{\text{Ilość cykli eksperymentu}}$$

Uzyskane przez badane sorbenty wartości rzeczywistej ilości usuniętej w trakcie 1 cyklu Hg^0 ($\dot{S}r. RM Hg^0 U_c$) porównano z wynikiem uzyskanym na komercyjnym węglu aktywnym AC WAD Hg4S ($AC \dot{S}r. RM Hg^0 U_c$). Obliczeń dokonano stosując wzór z poniższego równania:

$$\% \text{ usuniętej } Hg^0 \text{ w stosunku do AC} = \frac{\dot{S}r. RM Hg^0 U_c}{AC \dot{S}r. RM Hg^0 U_c}$$

Na końcu, wartości $\dot{S}r. RM Hg^0 U_c$ [μg] przeliczono na 1g sorbentu i czas 150 minut (15 cykli testowych). Naważka analizowanych sorbentów wynosiła 0,1g; zatem wartość masy Hg^0 usuniętej przez hipotetyczny 1g badanego materiału ($M Hg^0 U_{1g 150minut}$ [μg]) wyliczono ze wzoru:

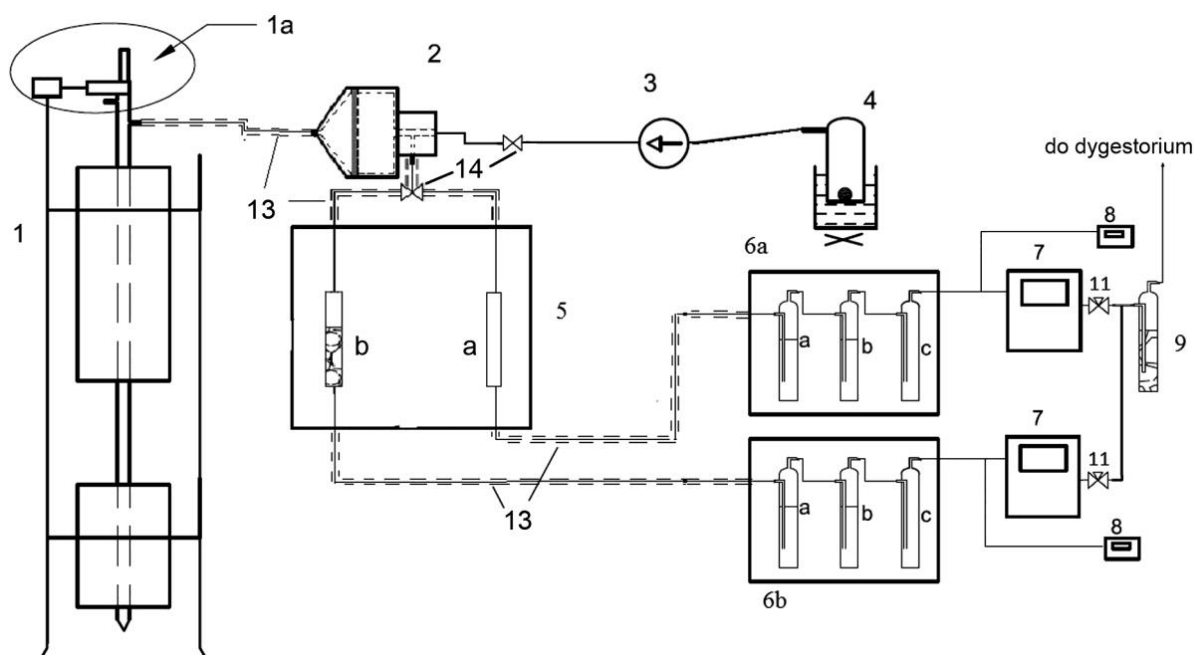
$$M Hg^0 U_{1g 150minut} = \dot{S}r. RM Hg^0 U_c \cdot 10 \cdot 15$$

Szczegółowe omówienie uzyskanych wyników obliczeń zestawiono i omówiono w Rozdziale 8.4.1.

7.7. Badania wychwytywania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego ze spalinami

7.7.1. Opis instalacji

Badania zostały wykonane w celu sprawdzenia efektywności wychwytywania Hg (ze strumienia gazu wzbogaconego w spaliny) przez wybrane materiały. Przeprowadzono je na prototypowej instalacji na Wydziale Energetyki i Paliw, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Rysunek 17 przedstawia schemat urządzenia wykorzystanego do badań efektywności usuwania Hg (Macherzyński, 2018).



Rysunek 17. Układ pomiarowy do jednoczesnej analizy Hg_{tot} lub Hg^0 w linii referencyjnej i linii z pułapką z sorbentem, bez konieczności ich przełączania (użyte dwa analizatory rtęci jednocześnie) (Macherzyński, 2018).

Urządzenie składa się z następujących elementów:

- Piec na sproszkowane paliwo (1) z mechanizmem zasilania rury paleniskowej (1a) – wydajność regulowana, około 6-10 g/godzinę;
- Grzany filtr roboczy tytanowy (2) z zamontowanym kwarcowym filtrem odpylającym spaliny i tytanowym trójnikiem mieszającym spaliny z rtęcią elementarną pochodzącą z zewnętrznego, termostatowanego źródła (4);
- Pompa perystaltyczna (3) zasilająca spaliny dodatkową ilością par rtęci elementarnej;

- d) Termostatowana klatka grzejna (5) o wymiarach 60 cm × 60 cm × 60 cm z zamontowanymi reaktorami (pułapkami) – zwykle pusta pułapka referencyjna (a) i pułapka z naczynkami (kieliszkami) z sorbentem (b);
- e) Chłodzony zestaw płuczek (6) wykorzystywany do kondycjonowania spalin kierowanych do analizatora rtęci (7) – pierwsze płuczki (a) i (b) wypełnione odpowiednimi roztworami, w zależności od konfiguracji układu, i ostatnia chłodzona, pusta płuczka kondensacyjna (c);
- f) Analizator rtęci gazowej EMP-2 (7);
- g) Manometr różnicowy (8);
- h) Regulator przepływu (11) pozwalający na utrzymywanie stałych warunków przepływu gazów przez skrubery i stabilny pomiar w kuwecie pomiarowej AAS analizatora;
- i) Płuczki końcowe z węglem aktywnym (9) wyłapujące rtęć opuszczającą układ;
- j) Osuszacz (10) i pompa (12) bocznego układu aspiracyjnego wykorzystywanego do zadań pomocniczych, w tym do zmian przepływu spalin przez złożę sorbentu;
- k) Taśmy grzejne (13) i zawory dwu i trójdrożne (14);
- l) Przewody, łączniki i trójniki; tam, gdzie to możliwe – teflonowe, ale również silikonowe lub szklane.

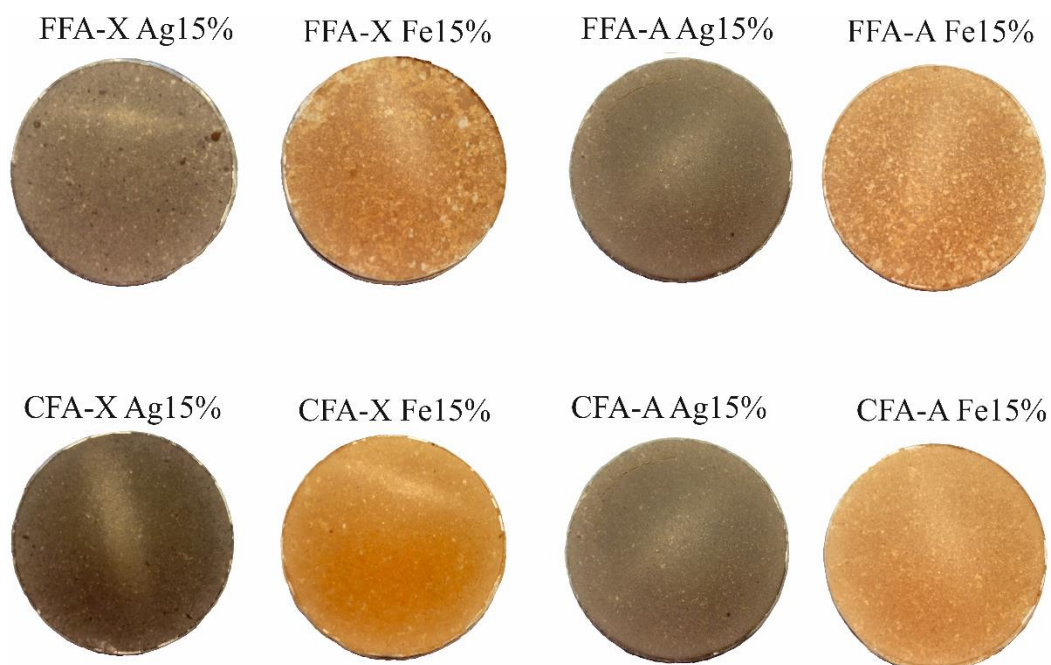
W celu przeprowadzenia eksperymentów w warunkach jak najbardziej przypominających te podczas kontaktu sorbentu ze spalinami węglowymi o temperaturze około 110-120 °C, w pracy zostało użyte stanowisko badawcze składające się z pieca do spalania sproszkowanych węgla, termostatowanej klatki na reaktory sorbentowe oraz analizatorów gazowych rtęci EMP-2 (analogicznych jak w instalacji opisanej powyżej), które są w stanie zmierzyć i porównać efekty oddziaływania poszczególnych sorbentów ze spalinami węglowymi. Stężenie rtęci całkowitej w sorbentach mierzono na analizatorze przystosowanym do badań próbek ciekłych i gazowych.

7.7.2. Preparatyka badanego materialu

Do testów usuwania Hg w strumieniu gazu nośnego ze spalinami wytypowano osiem próbek otrzymanych z:

- popiołu lotnego klasy F:
 - FFA-X Ag15%; FFA-X Fe15%; FFA-A Ag15%; FFA-A Fe15%;
- popiołu lotnego klasy C:
 - CFA-X Ag15%; CFA-X Fe15%; CFA-A Ag15%; CFA-A Fe15%.

Przed wykonaniem testów usuwania Hg, wszystkie próbki zostały zhomogenizowane, a następnie sprasowane przy użyciu prasy hydraulicznej. Otrzymane do badań próbki przedstawia Rysunek 18.



Rysunek 18. Próbkki zeolitów w formie pastylek.

Próbki zeolitów w formie pastylek zostały wyjęte z aluminiowych holderów, a następnie rozdrabniane w moździerz agatowym do proszko-granulatu o szerokim zakresie wielkości ziaren - od ziaren mikronowych do pojedynczych ziaren o maksymalnym, największym rozmiarze rzędu od 4 do 5 mm. Próbki następnie ważono. Dodatkowo pobierano niewielką naważkę i ucierano ją do frakcji poniżej 0,2 mm w celu wykonania analiz na zawartość rtęci całkowitej. Testy sorpcji rtęci prowadzono przy użyciu około 2 g próbki.

7.7.3. Warunki prowadzenia eksperymentów:

Do wytwarzania spalin używano zmielonego węgla energetycznego o frakcji 50-250 μm , o następujących parametrach:

1) Stężenie rtęci w paliwie:

– $c_{\text{Hg}_{\text{tot}}} = 95,7 \text{ ppb} \pm 2,2 \text{ ppb}$ (cała zmielona próbka).

2) Analiza techniczna paliwa:

– wilgoć analityczna, $W^a = 6,3\%$;

– popiół w próbce analitycznej, $A^a = 15,4\%$;

– części lotne w próbce analitycznej, $V^a = 30,2\% \pm 0,1\%$;

– ciepło spalania, $\text{HCV} = 23\,167 \text{ kJ/kg}$;

– wartość opałowa, $\text{LCV} = 22\,168 \text{ kJ/kg}$.

3) Analiza elementarna paliwa:

– węgiel w próbce analitycznej, $C^a = 58,6\% \pm 0,1\%$;

– wodór w próbce analitycznej, $H^a = 3,59\% \pm 0,1\%$;

– siarka w próbce analitycznej, $S_r^a = 1,67\% \pm 0,01\%$;

– siarka pirytowa w próbce analitycznej, $S_p^a = 0,90\%$;

– siarka siarczanowa w próbce analitycznej, $S_{\text{SO}_4^a} = 0,15\%$;

– siarka organiczna w próbce analitycznej, $S_o^a = 0,63\%$;

– chlor w próbce analitycznej, $\text{Cl}_a = 706,1 \text{ mg/kg} \pm 61,2 \text{ mg/kg}$.

Poniżej przedstawiono parametry pracy pieca:

1) Piec i zasobnik węgla:

– pojemność zasobnika węgla, $v = 40 \text{ g}$;

– zużycie węgla - około $6,5 \text{ g/godzinę}$;

– temperatura spalania węgla, $t = 850^\circ\text{C}$;

– temperatura pracy klatki z sorbentami, ustawienie na 110°C , co w warunkach eksperymentu skutkowało zmianami od 107°C do 123°C , ze względu na pracę termostatu i dużą moc grzałki wewnętrznej.

2) Strumień objętości spalin:

- przepływających przez złożę sorbentu, $V = 24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- przepływających przez kolumnę referencyjną, $V = 24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- przepływających przez skrubery oraz oba analizatory, $V = 24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$.

3) Wzbogacanie spalin rtęcią – ze względu na niskie stężenia rtęci pochodzącej ze spalania węgla dodatkowo była ona dodawana z zewnętrznego źródła w ilości generującej w obu liniach pomiarowych stężenie rzędu $20 \mu\text{gHg}^0/\text{Nm}^3$. Teoretycznie stężenie rtęci z samego węgla powinno wynosić od $2,2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ do około $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, a obserwowane w praktyce nigdy nie przekracza $2\text{--}3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, gdyż spaliny są wstępnie filtrowane: stężenie rtęci w pyłe z filtra spalin wynosiło prawie 2 ppm.

4) Stężenie gazów w spalinach było mierzone co pewien czas poza eksperymentem właściwym. Poniżej przedstawiono uśredniony skład gazów w spalinach przy strumieniu $45\text{--}46 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$ (przepływ odpowiadający dwóm analizatorom rtęci – dwa razy po $24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$):

- $\lambda = 1,35\text{--}1,38$;
- tlen, $\text{O}_2 = 5,5\text{--}5,8\%$;
- dwutlenek węgla, $\text{CO}_2 = 14,8\text{--}15,1\%$;
- tlenek węgla, $\text{CO} = 61\text{--}62 \text{ ppm}$ z inklinacją do chwilowych dużych wzrostów na początku po uruchomieniu zasypu pyłu węglowego.

W przypadku zastosowania bardziej rozbudowanego analizatora gazów, który pobierał spaliny w ilości $60 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$, zarejestrowano λ około 1,75; stężenie O_2 było na poziomie $8,9\text{--}9,1\%$, CO_2 $11,6\text{--}11,8\%$; a CO $60\text{--}62 \text{ ppm}$. Stężenia zanieczyszczeń śladowych:

- dwutlenek siarki, $\text{SO}_2 = 585\text{--}665 \text{ ppm}$ z inklinacją do chwilowych dużych wzrostów na początku po uruchomieniu zasypu pyłu węglowego;
- tlenek azotu, $\text{NO} = 306\text{--}311 \text{ ppm}$;
- dwutlenek azotu, $\text{NO}_2 = 1,5\text{--}2,0 \text{ ppm}$;
- siarkowodór, $\text{H}_2\text{S} = 41\text{--}47 \text{ ppm}$.

8. Wyniki

Wykorzystując nowoczesne techniki analizy instrumentalnej przeprowadzono badania chemiczne i mineralogiczne, które pozwoliły scharakteryzować materiały wyjściowe oraz szereg produktów syntez i aktywacji. Następnie modyfikowane zeolity poddano testom na dwóch instalacjach służących do badań efektywności usuwania Hg^0 oraz specjacji Hg występujących w spalinach przez sorbenty stałe ze strumienia gazu.

8.1. Charakterystyka popiołów lotnych użytych do syntez

8.1.1. Analizy chemiczne popiołów lotnych

Wyniki jakościowej, półilościowej analizy składu chemicznego – rentgenowska, spektroskopia fluorescencyjna – XRF.

Analiza składu chemicznego XRF, której wyniki przedstawia Tabela 16 pozwala na określenie przynależności badanych popiołów lotnych do konkretnych kategorii/klas.

Tabela 16. Główne składniki chemiczne popiołów lotnych w przeliczeniu na tlenki (znormalizowane do 100%).

Składnik	FFA [% wag.]	CFA [% wag.]
Al₂O₃	24,72	14,51
SiO₂	54,34	42,66
Na₂O	0,00	0,00
CaO	3,01	22,67
TiO₂	1,67	2,01
Ag₂O	0,10	0,11
Fe₂O₃	7,68	6,89
Inne	6,51	9,19
LOI	1,96	1,95
SiO₂/Al₂O₃	2,20	2,94
Si/Al	1,94	2,60

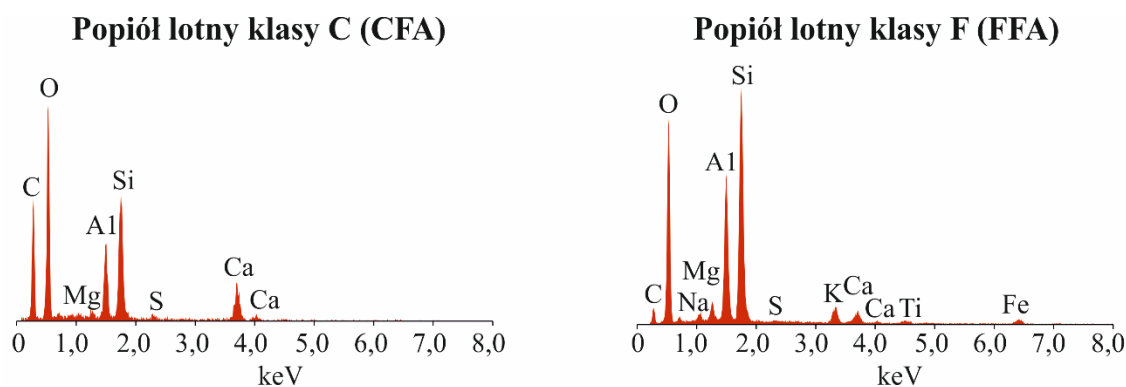
Na podstawie otrzymanych wyników analizowane popioły poddano klasyfikacji. Według klasyfikacji amerykańskiej ASTM C 618-89 (ASTM International, 2015) popiół lotny będący ubocznym produktem konwencjonalnego spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (CFA) określono jako popiół klasy C ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ w zakresie 50-70% oraz $CaO > 10\%$). Popiół lotny pochodzący z konwencjonalnego spalania węgla kamiennego

w kotłach pyłowych (FFA), w oparciu o normę ASTM C 618-89 został zakwalifikowany do klasy F ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$). Głównymi składnikami analizowanych popiołów lotnych są SiO_2 oraz Al_2O_3 , które stanowią sumarycznie 79,06% wag. dla popiołu FFA oraz 57,17% wag. dla popiołu CFA. Stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – wynosi 2,20 dla popiołu FFA oraz 2,94 dla popiołu CFA. Stosunek Si/Al dla popiołu FFA wynosi 1,94, a dla popiołu CFA jest równy 2,59. Wartości te informują pośrednio o możliwości wykorzystania badanych popiołów lotnych pod kątem wytworzenia konkretnych struktur zeolitów nisko- lub średniokrzemowych. Oprócz samego stosunku Si/Al ważna z punktu widzenia syntezy zeolitów jest także forma występowania tych pierwiastków w popiele lotnym (trudno rozpuszczalna faza krystaliczna, czy łatwiej rozpuszczalna faza amorficzna – szkliwo) (Nugteren i in., 2001). Kolejnym składnikiem istotnym podczas syntezy zeolitów jest Fe_2O_3 . Dla popiołu FFA zawartość tego składnika wynosi 7,68% wag. Z kolei w przypadku popiołu CFA jest to 6,89% wag. Obecność tlenków metali (np.: Fe_2O_3 czy TiO_2) może mieć korzystne oddziaływanie na ilość centrów aktywnych oraz właściwości katalityczne syntezowanej struktury zeolitowej (Wang i in. 2017). Ilość Fe_2O_3 w próbce popiołu stanowi także składową oceny przynależności do danej klasy w oparciu o normę ASTM C 618-89. Analogicznie jak powyżej, zawartość tlenku wapnia również jest jednym z czynników warunkujących przyporządkowanie danego popiołu do odpowiedniej klasy (ASTM International, 2015). Wysoki udział CaO zaobserwowano w popiele lotnym CFA (22,67% wag.). Jest to cecha charakterystyczna dla popiołów uzyskanych przez spalanie węgla brunatnego. Podobne wyniki uzyskano wykorzystując metodę rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej (*ang. EDS – Energy-dispersive spectroscopy*).

Wyniki jakościowej i półilościowej analizy składu chemicznego w mikroobszarze – rentgenowska spektroskopia energodispersyjna – EDS.

Widma EDS obu analizowanych popiołów lotnych przedstawia Rysunek 19. Potwierdzają one zdecydowanie większy udział krzemu i glinu w popiele FFA w porównaniu do próbki CFA. Analogicznie jak powyżej, próbka CFA charakteryzowała się wysoką zawartością wapnia. Dla obu próbek zaobserwowano również niewielkie ilości sodu i magnezu oraz siarki. W przypadku próbki FFA widoczne są także małe piki odpowiadające znikomym ilościom żelaza i tytanu. Na widmach obydwu próbek widoczne są refleksy wskazujące na obecność węgla, przy czym dla próbki CFA jest on znacznie obszerniejszy – może to wskazywać na znaczącą obecność niedopalonej materii organicznej. Wyniki uzyskane przy pomocy tej metody korelują z powyższymi danymi uzyskanymi przy użyciu analizy XRF.

Należy jednak mieć na uwadze, że wyniki analiz EDS są mniej reprezentatywne – pochodzą ze znacznie mniejszej objętości próbki (tzw. analiza punktowa z wybranego punktu – odpowiada średnicy wiązki elektronowej – przyjmuje się, że średnica ta jest równa ok. 1 μm). W przypadku analizy XRF analizowana próbka jest znacznie większa (2-3g) i zhomogenizowana, dzięki czemu wynik jest bardziej reprezentatywny.

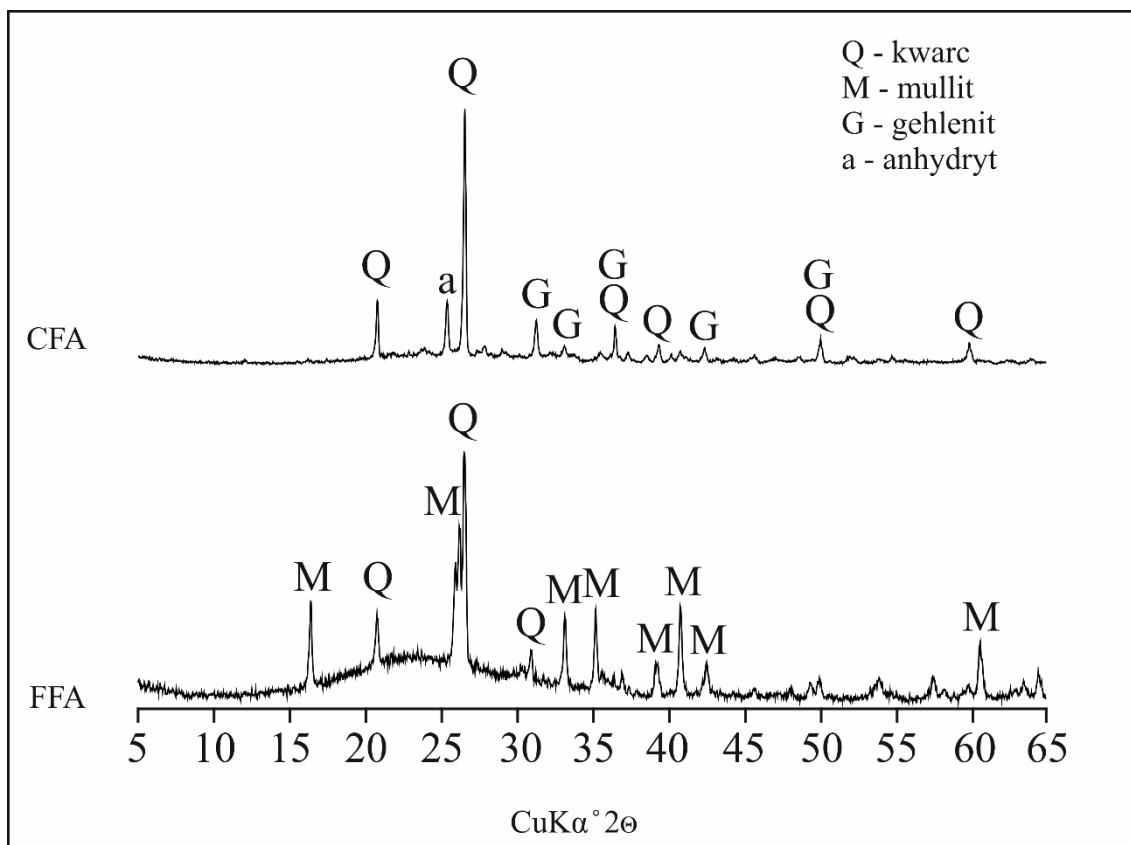


Rysunek 19. Widma EDS popiołów lotnych klasy C i F.

8.1.2. Analizy mineralogiczne popiołów lotnych

Wyniki analizy strukturalnej – dyfraktometria rentgenowska, metoda proszkowa – XRD

Analiza mineralogiczna XRD materiałów wyjściowych wykazała obecność kwarcu oraz mullitu jako głównych, dominujących faz krystalicznych w popiele lotnym klasy F (Rysunek 20). Podniesione tło świadczy o obecności znacznej ilości fazy amorficznej, która jest istotna dla procesu syntezy. Faza ta zdecydowanie łatwiej ulega dezintegracji i rozpuszczaniu, przez co substraty łatwiej i szybciej dostają się do roztworu, w którym następuje nukleacja i krystalizacja faz zeolitowych. Kwarc, gehlenit oraz anhydryt są dominującymi fazami w popiele lotnym klasy C, w tym przypadku zaobserwowano jedynie nieznaczące podniesienie tła co świadczy o znikomej ilości amorficznego szkliwa glinokrzemianowego.



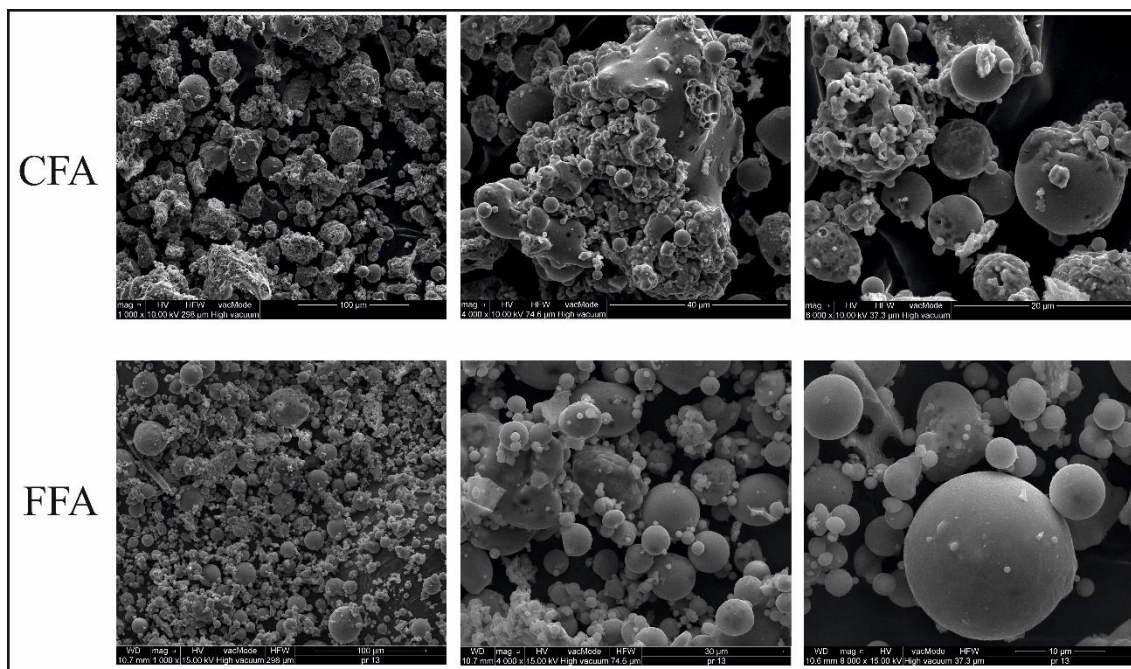
Rysunek 20. XRD popiołów lotnych: FFA oraz CFA.

Wyniki analizy morfologii – skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM

W przypadku analizowanego popiołu lotnego klasy F zdecydowanie dominującą fazą obserwowaną na obrazach SEM są sferyczne formy szkliwa glinokrzemianowego, których średnice są mocno zróżnicowane i wahają się w zakresie 1-20 μm . Obserwacje mikroskopowe wykazały obecność cenosfer (form kulistych pustych w środku) jak również pleosfer (form kulistych wypełnionych mniejszymi sferami szkliwa, kwarcu, mullitu, tlenków metali i innych substancji obecnych w popiele, stanowiących residuum po procesie spalania). Akcesorycznie występują także bardziej ostrokrawędziste, nieregularne cząsteczki szkliwa oraz kryształy mullitu (Rysunek 21).

Obserwacje morfologiczne popiołu lotnego klasy C wykonane za pomocą techniki SEM wskazują na obecność szkliwa glinokrzemianowego powstałego w procesie spalania węgla. Szkliwo jest obecne zarówno w formie większych agregatów (o nieregularnych kształtach) o rozmiarach do 40 μm jak i w formie cenosfer i pleosfer. Średnica sfer jest mocno zróżnicowana i waha się w zakresie 1-15 μm . W tym przypadku nie zaobserwowano kryształów mullitu, co koreluje również z wynikami analizy składu fazowego. Istotny udział w składzie mineralnym popiołu lotnego CFA mają także porowate ziarna niedopalonej substancji

węglowej – charakteryzują się one zróżnicowaniem kształtu i rozmiarów. Obserwacje mikroskopowe wykazały także obecność kryształów anhydrytu (Rysunek 21).



Rysunek 21. Mikrofotografie składu mineralnego popiołów lotnych wykonane techniką SEM: FFA i CFA.

8.2. Charakterystyka wyjściowych faz zeolitowych

8.2.1. Analizy chemiczne zeolitów wyjściowych

Wyniki jakościowej, ilościowej analizy składu chemicznego – rentgenowska, spektroskopia fluorescencyjna – XRF

Głównymi składnikami zeolitów wyjściowych w przeliczeniu na tlenki są SiO_2 oraz Al_2O_3 . W zależności od użytego popiołu lotnego oraz otrzymanego rodzaju zeolitu ich zawartość oraz stosunek różnią się. Zeolity typu X charakteryzują się wyższym udziałem SiO_2 niż ma to miejsce w przypadku zeolitów typu A. Przekłada się to na stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, który wynosi 2,07 dla próbki FFA-X oraz 2,34 dla próbki CFA-X. Zeolity A charakteryzują się nieco niższym stosunkiem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – odpowiednio 1,43 dla próbki FFA-A oraz 1,45 dla próbki CFA-A. Informacja o stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (lub Si/Al) pozwala pośrednio wyciągać wnioski dotyczące właściwości jonowymiennych syntezowanego zeolitu. Im stosunek ten jest niższy, tym bardziej negatywny jest ładunek struktury – tym więcej jonów kompensujących ten ładunek będzie hipotetycznie zdolnych do przyłączenia się do struktury. W tym przypadku były to jony sodu. Zawartość Na_2O waha się w przedziale od 13,66 do 17,34% wag. Zakładając, że cały niezwiązany w strukturze sól został usunięty w czasie płukania wodą dejonizowaną, ten wynik świadczy o efektywnym wbudowaniu się sodu na pozycje kationowymiennie –

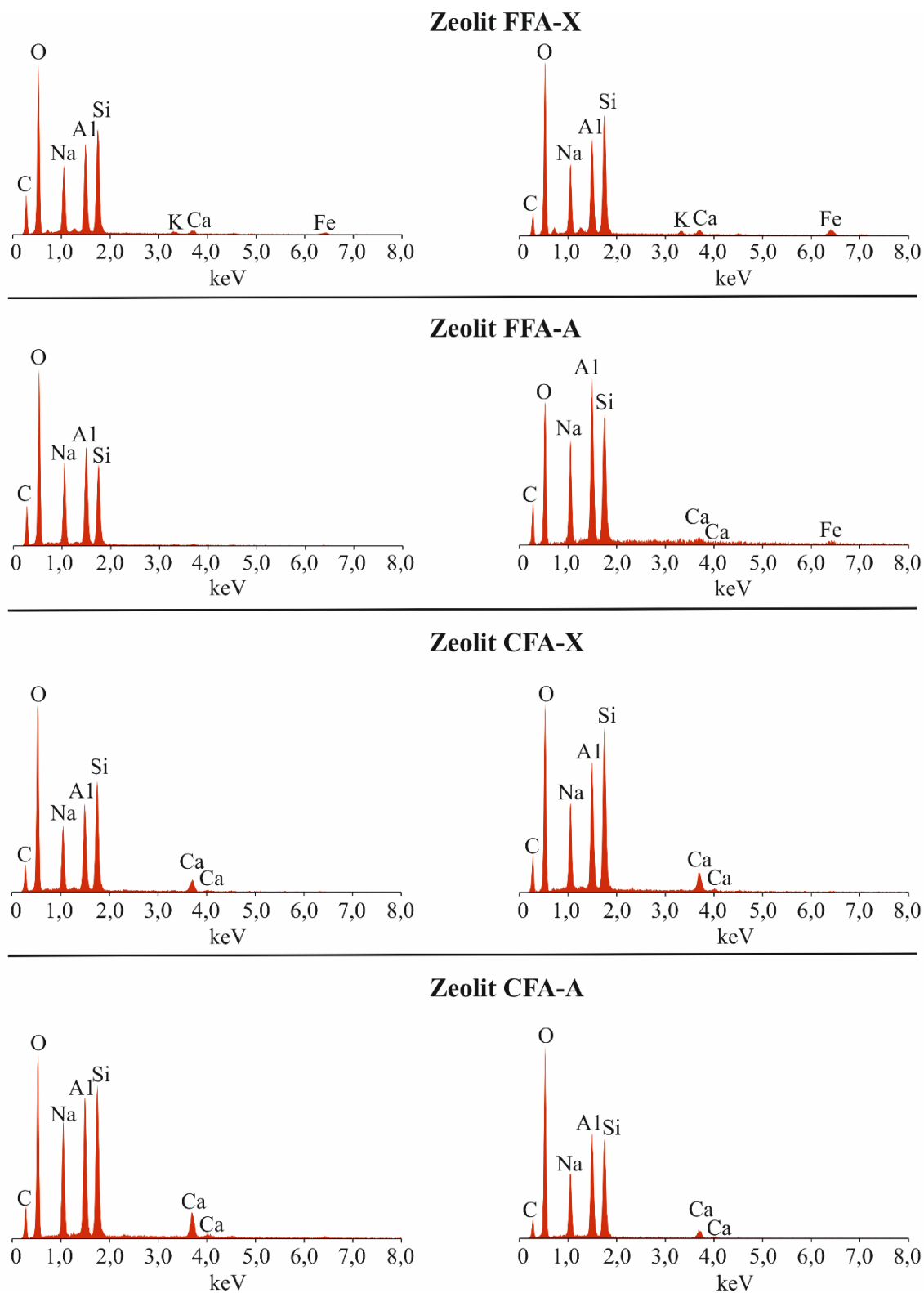
kompensujące negatywny ładunek sieci krystalicznej powstałych zeolitów wynikający z dominującego udziału Si^{4+} nad Al^{3+} (Tabela 17).

Tabela 17. Jakościowa oraz półilościowa analiza składu chemicznego zeolitów wyjściowych, nieaktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F i C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).

Składnik	FFA-X	FFA-A	CFA-X	CFA-A
Al₂O₃	22,44	28,40	18,75	24,98
SiO₂	46,48	40,62	43,93	36,30
Na₂O	14,70	17,34	14,70	13,66
CaO	3,38	2,89	12,69	14,17
TiO₂	1,54	1,18	1,25	1,47
Ag₂O	0,07	0,08	0,05	0,09
Fe₂O₃	6,60	5,48	4,30	5,24
Inne	2,82	1,90	2,46	1,80
LOI	1,98	2,12	1,87	2,29
SiO₂/Al₂O₃	2,07	1,43	2,34	1,45
Si/Al	1,83	1,26	2,04	1,28

Wyniki jakościowej, półilościowej analizy składu chemicznego – rentgenowska spektroskopia energodispersyjna – EDS zeolitów wyjściowych

Rysunek 22 przedstawia po dwa wybrane widma EDS zeolitów wyjściowych otrzymanych z popiołów lotnych klasy F i C. Wyniki te korespondują z powyższymi wynikami XRF.



Rysunek 22. Widma EDS zeolitów wyjściowych.

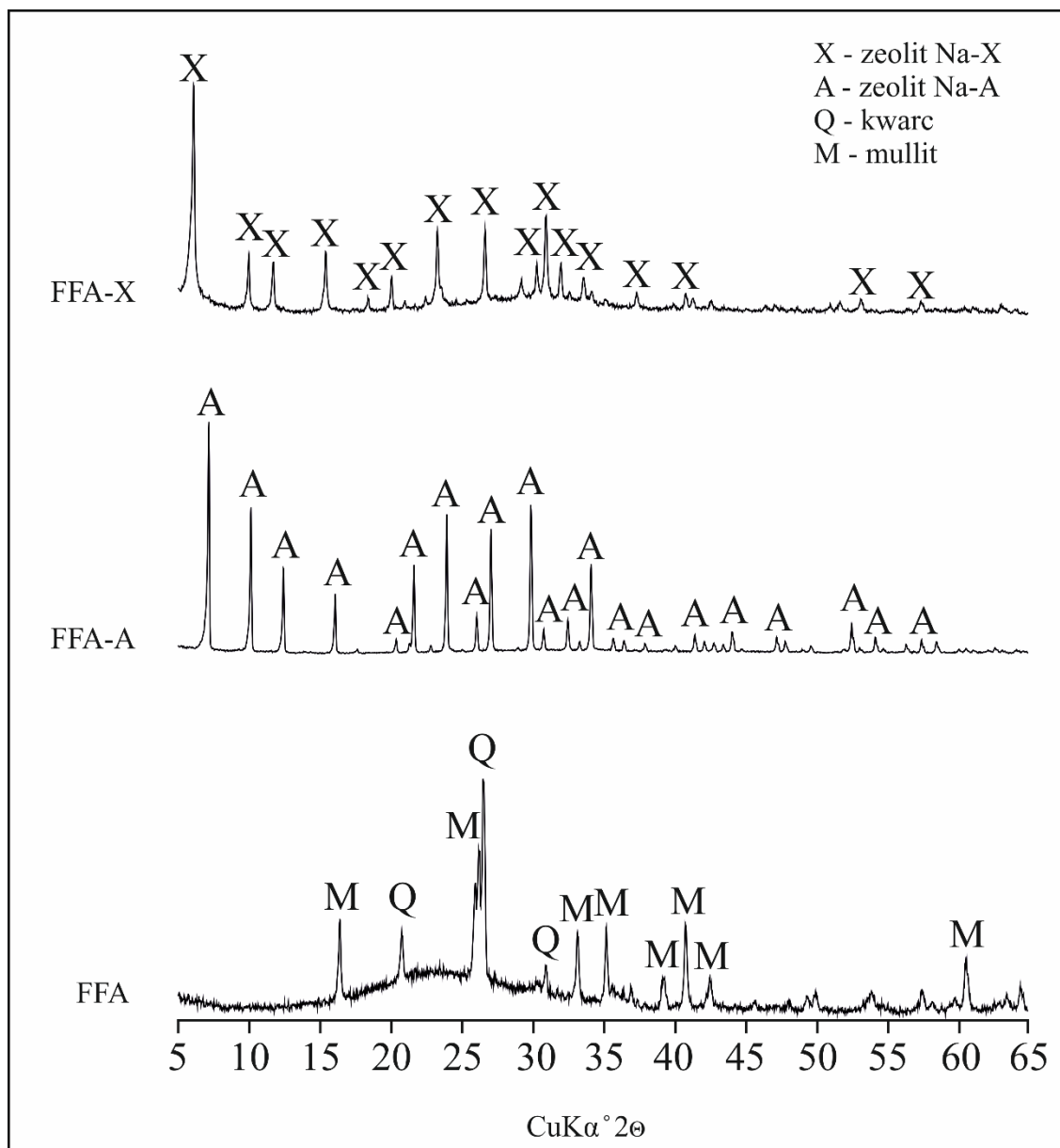
W otrzymanych strukturach dominują tlenek krzemu oraz tlenek glinu. Stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ jest wyższy w przypadku zeolitów X otrzymanych z obydwu popiołów lotnych. W przypadku zeolitów X i A uzyskanych z popiołu lotnego klasy F widma EDS wykazały także

obecność potasu, wapnia oraz żelaza. W składzie chemicznym zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego klasy C oznaczono także znaczne ilości wapnia, co jest konsekwencją jego wysokiej zawartości w popiele. We wszystkich przypadkach obserwowane są także piki wskazujące na obecność węgla pochodzącego od napyłania próbki.

8.2.2. Analizy mineralogiczne zeolitów wyjściowych

Wyniki analizy strukturalnej zeolitów wyjściowych – XRD

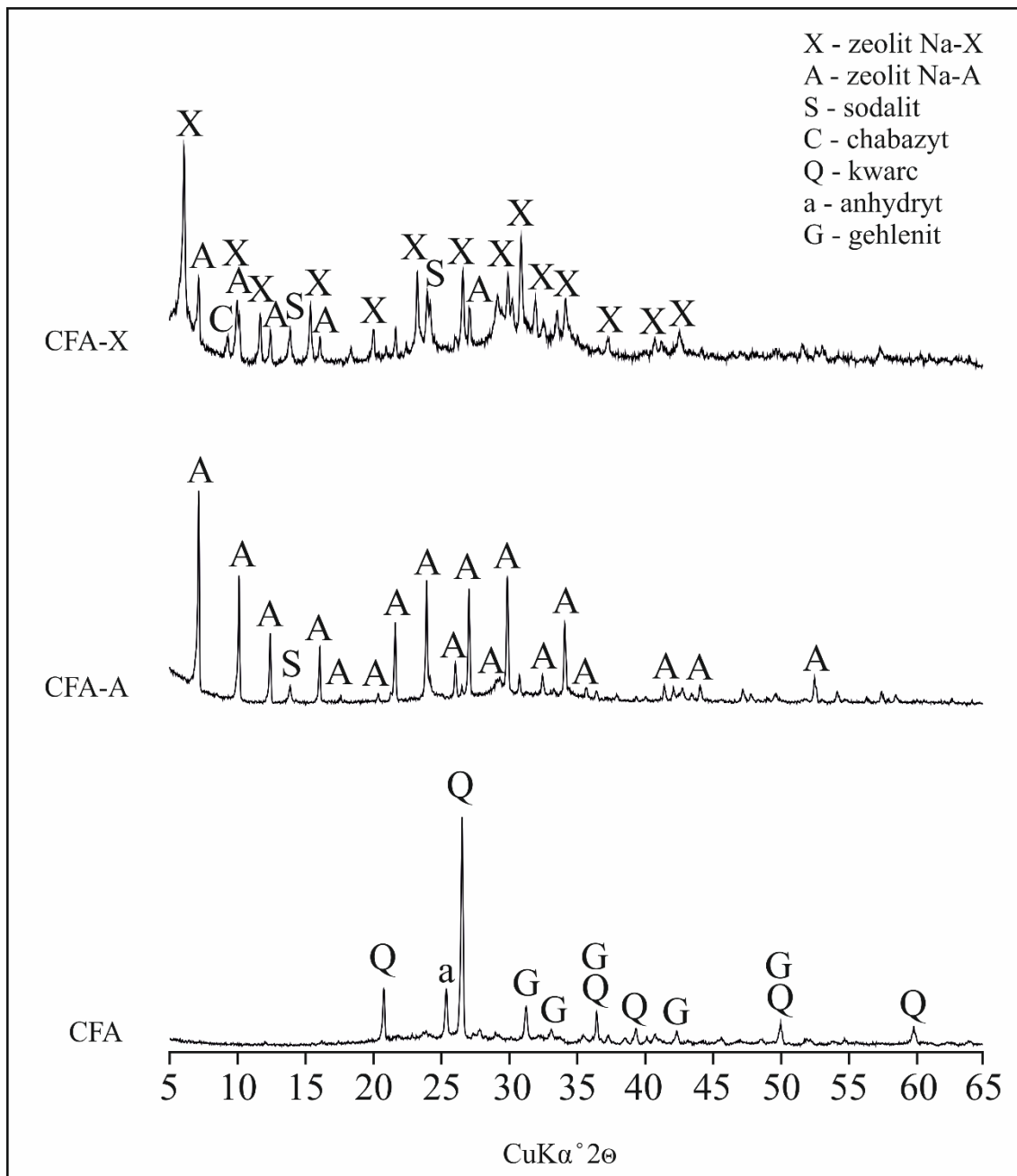
Faza zeolitu X w próbce FFA-X została potwierdzona przez zbiór pików charakterystycznych o wartościach d_{hkl} : 14,46; 8,85; 7,56; 5,76; 4,42; 3,82; 3,34; 2,95; 2,89; 2,79 [Å]. Obecność zeolitu A w próbce FFA-A została zdiagnozowana przez zbiór głównych pików charakterystycznych o wartościach d_{hkl} : 12,33; 8,71; 7,11; 5,51; 4,36; 4,14; 3,71; 3,42; 3,29; 2,99; 2,63 [Å] (Rysunek 23).



Rysunek 23. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitu Na-X (FFA-X) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA, X – zeolit typu FAU.

W przypadku próbki CFA-X, obecność zeolitu X została potwierdzona przez zbiór głównych pików charakterystycznych o wartościach d_{hkl} : 14,50; 8,85; 7,57; 5,75; 4,43; 3,82; 3,34; 2,98; 2,89; 2,80 [Å]. W tym przypadku wykryła także nieznaczna ilość zeolitu A. Dla próbki CFA-A, obecność zeolitu A potwierdzono na podstawie charakterystycznych głównych pików d_{hkl} : 12,36; 8,73; 7,12; 5,52; 4,10; 7,72; 3,42; 3,29; 2,99; 2,62 [Å]. W tym przypadku dodatkowo zaobserwowano niewielki pik charakterystyczny dla sodalitu o wartości d_{hkl} : 6,25 [Å]. (Rysunek 24). Fazy zeolitowe wytworzone z popiołu klasy F charakteryzują się znacznie wyższym stopniem krystaliczności w stosunku do ich

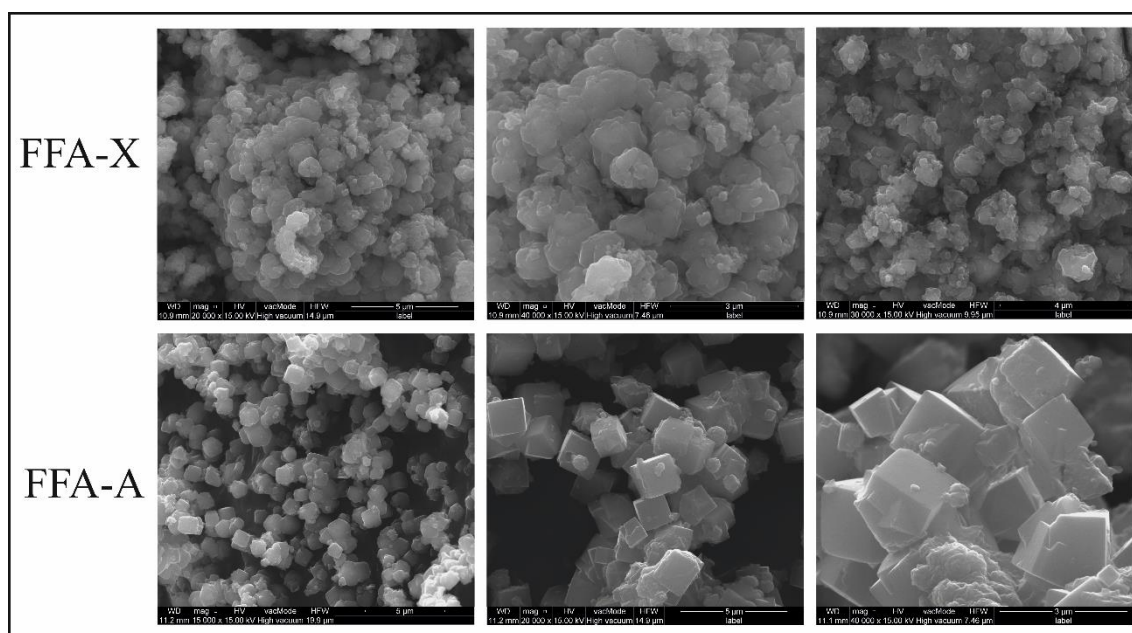
odpowiedników powstałych z popiołu klasy C. Świadczą o tym znacznie wyższe intensywności i ostrość obserwowanych charakterystycznych pików. Gorsze wykształcenie krystalitów wynikać może z większej zawartości wapnia (w porównaniu z popiołem klasy F) i niższą zawartością amorficznej krzemionki (Kunecki i in., 2017).



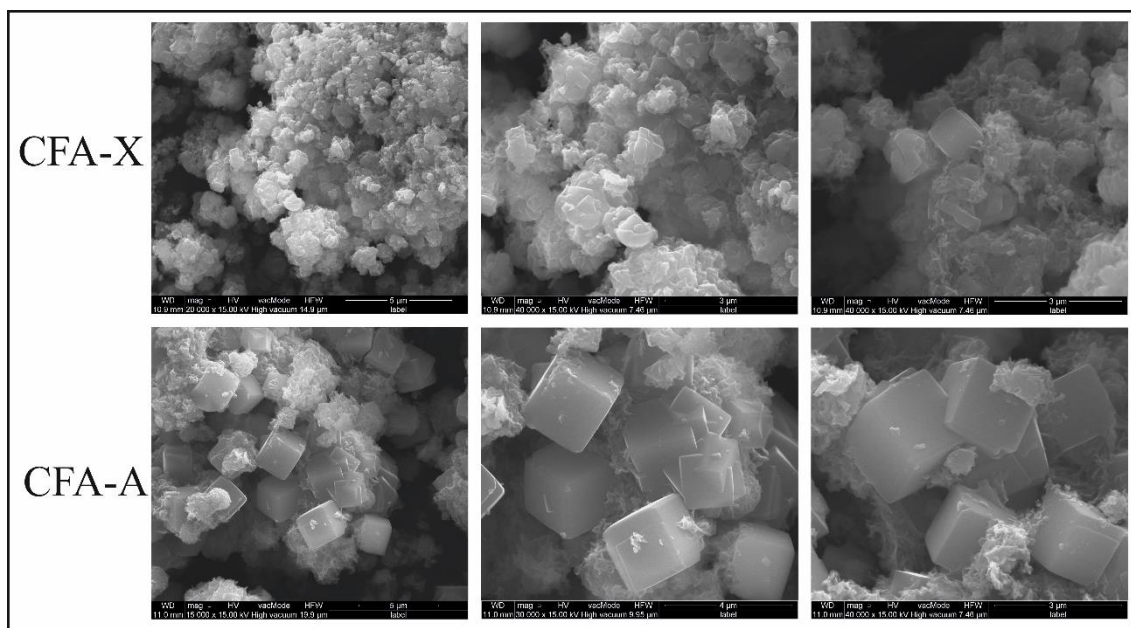
Rysunek 24. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitu Na-X (CFA-X) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, An – anhydryt, G – gehlenit, A – zeolit typu LTA, X – zeolit typu FAU.

Wyniki badań morfologicznych w mikroobszarze zeolitów surowych, nieaktywowanych – SEM

W zależności od typu uzyskanej struktury zeolity uzyskują zróżnicowane formy morfologiczne. Mikrofotografie SEM próbek FFA-A oraz CFA-A pokazują bardzo dobrze wykształcone, kubiczne (izometryczne) kryształy zeolitu typu LTA osiągające długość ziaren rzędu 1-3 μm . Kryształy zeolitu typu LTA w głównej mierze narastają na ziarnach popiołu lotnego, który nie uległ w pełni rozpuszczeniu. Jest to przykład nukleacji heterogenicznej (Czarna-Juszkiewicz i in., 2020). Obrazy FFA-X oraz CFA-X prezentują gorzej rozwinięte kryształy zeolitu typu FAU, występujące w formie oktaedrycznej, zbliżonej kształtem do rozet. Osiągają 1-2 μm . Znacznie rzadziej obserwowana jest druga forma morfologiczna zeolitu X – charakteryzująca się krzyżowym kształtem. Kryształy zeolitu X gęsto narastają na ziarnach popiołów lotnych (nukleacja heterogeniczna tak jak powyżej (Czarna-Juszkiewicz i in., 2020) (Rysunki 25-26).



Rysunek 25. Mikrofotografie zeolitów typu FAU i LTA otrzymanych z popiołu lotnego klasy F.



Rysunek 26. Mikrofotografie SEM zeolitów typu FAU i LTA otrzymanych z popiołu lotnego klasy C.

8.3. Charakterystyka zmodyfikowanych materiałów zeolitowych

8.3.1. Analizy chemiczne zmodyfikowanych materiałów zeolitowych

Wyniki jakościowej, ilościowej analizy składu chemicznego – rentgenowska, spektroskopia fluorescencyjna – XRF

Poniższa charakterystyka dotyczy próbek materiałów zeolitowych X i A uzyskanych z obydwu popiołów lotnych (F i C) oraz zmodyfikowanych azotanem srebra (AgNO_3) i żelaza oraz $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ o różnych stężeniach. Szczegóły dotyczące nazewnictwa próbek zostały opisane w Rozdziale 7.1. *Metodyka syntezy*. Głównymi pierwiastkami budującymi zeolity aktywowane są krzem i glin. Zeolity typu X charakteryzują się wyższym udziałem SiO_2 niż ma to miejsce w przypadku zeolitów typu A (analogicznie jak w przypadku próbek zeolitów surowych).

W przypadku syntezy zeolitu X (próbka FFA-X) oraz jego pochodnych aktywowanych azotanem srebra oraz azotanem żelaza, zaobserwowano, że generalnie wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej, spada procentowy udział SiO_2 oraz Al_2O_3 . Zawartość SiO_2 w wyjściowej próbce FFA-X wyniosła 46,48% wag., a dla próbek FFA-X Ag15% oraz FFA-X Fe15% jest to już odpowiednio 41,84% wag. i 42,74% wag. Dla przypadku Al_2O_3 zanotowano spadek zawartości z 22,44% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego do 20,51% wag. dla FFA-X Ag15% oraz 19,95% wag. dla FFA-X Fe 15%. Obniżeniu uległa także zawartość CaO oraz TiO_2 . Nie zaobserwowano natomiast spadku zawartości sodu, który wedle danych

literaturowych (Baerlocher i in 2007) znajduje się na pozycjach kationowymiennych zarówno zeolitu X jak i A.

Dla próbek aktywowanych azotanem srebra zaobserwowano także zmniejszenie zawartości Fe_2O_3 wraz ze zwiększaniem dawki substancji aktywującej. Ilość Fe_2O_3 wyniosła 6,60% wag. dla FFA-X, a w przypadku próbki FFA-X Ag15% było to już tylko 5,32% wag. Na bazie otrzymanych wyników można wnioskować, że w tym przypadku wbudowywanie w strukturę kationów srebra i żelaza nie jest procesem konkurencyjnym wobec wbudowywania się kationów sodu. Stosunek Si/Al dla powyższego rodzaju syntez i aktywacji zachowywał stabilny poziom między 1,82 a 1,89. Wartość strat prażenia LOI analogicznie osiągała bardzo zbliżone wartości w zakresie od 1,90 do 2,03.

Dla kolejnych przypadków zeolitów aktywowanych azotanem srebra zaobserwowano wzrost zawartości Ag_2O od 0,07 % wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 0,95% wag. dla próbki FFA-X Ag1%, 6,54% wag. dla FFA-X Ag7,5% do 8,69% wag. dla FFA-X Ag15%.

W przypadku zeolitów modyfikowanych azotanem żelaza obserwowano wzrost udziału Fe_2O_3 od 6,60% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 7,30% wag. dla próbki FFA-X Fe1% oraz 9,80% wag. dla FFA-X Fe7,5% do 13,62% wag. dla FFA-X Fe15% (Tabela 18).

Tabela 18. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu X oraz zeolitów X aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).

Składnik	FFA-X	FFA-X Ag1%	FFA-X Ag7,5%	FFA-X Ag15%	FFA-X Fe1%	FFA-X Fe7,5%	FFA-X Fe15%
Al₂O₃	22,44	22,23	21,22	20,51	22,44	21,43	19,95
SiO₂	46,48	45,91	44,07	41,84	46,07	44,47	42,74
Na₂O	14,70	15,07	13,63	14,88	15,02	15,49	15,04
CaO	3,38	3,32	3,10	2,99	3,18	2,99	2,99
TiO₂	1,54	1,48	1,35	1,30	1,43	1,37	1,36
Ag₂O	0,07	0,95	6,54	8,69	0,06	0,07	0,08
Fe₂O₃	6,60	6,30	5,50	5,32	7,30	9,80	13,62
Inne	2,82	2,78	2,56	2,54	2,54	2,45	2,33
LOI	1,98	1,97	2,03	1,93	1,94	1,94	1,90
SiO₂/Al₂O₃	2,07	2,06	2,08	2,04	2,05	2,08	2,14
Si/Al	1,83	1,82	1,83	1,80	1,81	1,83	1,89

Dla przypadku syntez zeolitu FFA-A oraz jego form aktywowanych solą srebra i żelaza zaobserwowano, że analogicznie jak powyżej, wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej, spada zawartość SiO_2 oraz Al_2O_3 . Tlenek krzemu w wyjściowej próbce FFA-A stanowi 40,62% wag., a dla próbek FFA-A Ag15% oraz FFA-A Fe15% jest to już odpowiednio 37,79% wag. i 36,64% wag. Zanotowano także spadek zawartości tlenku glinu z 28,40% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego do 26,93% wag. dla FFA-A Ag15% oraz 26,15% wag. dla FFA-Fe15%. W porównaniu do zeolitów X otrzymanych z popiołu lotnego klasy F i aktywowanych w ten sam sposób, obserwowana jest zdecydowanie niższa zawartość SiO_2 kosztem podwyższenia zawartości Al_2O_3 , jak też obserwowana jest wyższa zawartość Na_2O – kationy sodu w większym stopniu neutralizują negatywny ładunek powstały w wyniku tworzenia się struktury typu LTA. Wraz ze zwiększaniem dawki substancji aktywujących, w uzyskanych materiałach nieznacznie obniżeniu ulega także zawartość CaO oraz TiO_2 .

W przypadku materiałów aktywowanych azotanem srebra, wraz ze wzrostem ilości substancji aktywującej widoczny jest spadek zawartości Na_2O z 17,32% wag. dla próbki FFA-A do 13,60% wag. dla FFA-A Ag15%. Może to świadczyć o tym, że srebro skuteczniej zajmuje pozycje kationu wymiennego w strukturze LTA. Srebro i sól charakteryzują się zbliżoną wartością promieni jonowych – jest to odpowiednio 1,13Å i 1,02Å, więc prawdopodobnie mogą konkurować o te same pozycje kationowymienne w strukturze zeolitu. Skuteczniejsze wbudowywanie się srebra w strukturę zeolitu może być efektem zdecydowanie wyższej wartości elektroujemności srebra (1,9 w skali Paulinga oraz 1,42 w skali Allreda-Rochowa) w porównaniu do sodu (0,9 w skali Paulinga i 1,01 Allreda-Rochowa), która jest miarą tendencji do przyciągania elektronów przez atomy danego pierwiastka, gdy tworzy on związek chemiczny z atomami innego pierwiastka (Lide, 2005).

W próbkach aktywowanych azotanem srebra zaobserwowano także nieznaczny spadek zawartości Fe_2O_3 wraz ze zwiększaniem dawki substancji aktywującej. Stosunek Si/Al dla powyższego rodzaju syntez i aktywacji zachowywał bardzo stabilny poziom między 1,24 a 1,29. Wartość strat prażenia LOI analogicznie osiągała relatywnie zbliżone wartości w zakresie od 1,98 do 2,24.

Analizując skuteczność wprowadzania srebra do struktury syntezowanych materiałów zeolitowych, zaobserwowano wzrost zawartości Ag_2O od 0,08% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 0,62% wag. dla próbki FFA-A Ag1%; 6,76% wag. dla FFA-A Ag7,5% do 9,84% wag. dla FFA-A Ag15%.

Dla kolejnych przypadków zeolitów aktywowanych azotanem żelaza, zaobserwowano wzrost zawartości Fe_2O_3 od 6,60% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 5,95% wag. dla próbki FFA-A Fe1%; 8,82% wag. dla FFA-A Fe7,5% do 12,27% wag. dla FFA-A Fe15% (Tabela 19).

Tabela 19. Jakościowa, ilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu A oraz zeolitów A aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).

Składnik	FFA-A	FFA-A	FFA-A	FFA-A	FFA-A	FFA-A	FFA-A
		Ag1%	Ag7,5%	Ag15%	Fe1%	Fe7,5%	Fe15%
Al₂O₃	28,40	28,48	26,93	26,01	28,23	27,30	26,15
SiO₂	40,62	40,90	39,19	37,79	40,41	38,59	36,64
Na₂O	17,34	17,00	14,47	13,60	17,45	17,46	17,39
CaO	2,89	2,85	2,70	2,70	2,83	2,72	2,53
TiO₂	1,18	1,14	1,08	1,09	1,14	1,11	1,06
Ag₂O	0,08	0,62	6,76	9,84	0,07	0,08	0,09
Fe₂O₃	5,48	5,17	4,92	5,03	5,95	8,82	12,27
Inne	1,90	1,86	1,76	1,71	1,89	1,89	1,86
LOI	2,12	1,98	2,19	2,24	2,02	2,03	2,00
SiO₂/Al₂O₃	1,43	1,44	1,46	1,45	1,43	1,41	1,40
Si/Al	1,26	1,27	1,29	1,28	1,26	1,25	1,24

Analiza wyników badania składu chemicznego próbek zeolitu X uzyskanego z popiołu lotnego klasy C (CFA-X) oraz jego aktywowanych pochodnych, wykazała szereg prawidłowości analogicznych jak w przypadkach omówionych powyżej. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej, spada zawartość tlenku krzemu oraz tlenku glinu. W tym przypadku różnice są jednak znacznie mniejsze. Zawartość SiO_2 w wyjściowej próbce CFA-X stanowi 43,83% wag., a dla próbek aktywowanych najwyższymi dawkami azotanu srebra oraz żelaza (CFA-X Ag15% oraz CFA-X Fe15%) jest to odpowiednio 41,06% wag. i 41,64% wag. Analiza zawartości Al_2O_3 wykazała spadek udziału tego tlenku z 18,75% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego do 17,71% wag. dla CFA-X Ag15% oraz 17,79% wag. dla CFA-X Fe 15%. W próbkach modyfikowanych azotanem srebra, zawartość CaO utrzymywała się na wysokim i stabilnym poziomie. Nieco niższe zawartości CaO , spadające nieznacznie wraz ze wzrostem ilości substancji aktywującej, obserwowano w przypadku syntez i aktywacji zeolitów azotanem żelaza. Zawartość TiO_2 utrzymywała się na niskim i stabilnym poziomie. Nie zaobserwowano natomiast spadku zawartości sodu.

Dla próbek aktywowanych azotanem srebra, analogicznie jak w przypadkach opisanych powyżej, zaobserwowano także nieznaczny spadek zawartości Fe_2O_3 postępujący wraz ze

zwiększaniem dawki substancji aktywującej. Stosunek Si/Al dla analizowanego rodzaju syntez i aktywacji zasadniczo nie uległ zmianie, przyjmując wartości między 2,05 a 2,11. Wartość strat prażenia LOI także osiągała bardzo zbliżone wartości w zakresie od 1,81 do 1,99.

Dla kolejnych przypadków zeolitów aktywowanych azotanem srebra zaobserwowano wzrost zawartości Ag₂O od 0,05% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 0,16% wag. dla próbki CFA-X Ag1%; 2,94% wag. dla CFA-X Ag7,5% do 6,28% wag. dla FFA-X Ag15%. Wskazuje to na zdecydowanie mniej skuteczne wprowadzenie kationów srebra do próbek syntezowanych zeolitów.

Analizując skuteczność wprowadzania żelaza do struktury syntezowanych materiałów zeolitowych zaobserwowano wzrost zawartości Fe₂O₃ od 4,30% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 4,80% wag. dla próbki CFA-X Fe1%; 7,25% wag. dla CFA-X Fe7,5% do 10,13% wag. dla FFA-X Fe15%. Również w tym przypadku ilość substancji aktywującej, która jest obecna w finalnej próbce jest zdecydowanie mniejsza niż w przypadku analogicznego zeolitu powstałego z popiołu lotnego klasy F aktywowanego tym reagentem (Tabela 20).

Tabela 20. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu X oraz zeolitów X aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).

Składnik	CFA-X	CFA-X	CFA-X	CFA-X	CFA-X	CFA-X	CFA-X
		Ag1%	Ag7,5%	Ag15%	Fe1%	Fe7,5%	Fe15%
Al₂O₃	18,75	18,64	17,84	17,71	18,68	18,25	17,79
SiO₂	43,93	44,49	41,86	41,06	43,35	42,42	41,64
Na₂O	14,70	14,22	15,30	13,94	15,46	15,28	15,11
CaO	12,69	12,92	12,60	12,29	12,29	11,91	10,91
TiO₂	1,25	1,28	1,21	1,13	1,23	1,21	1,12
Ag₂O	0,05	0,16	2,94	6,28	0,06	0,06	0,06
Fe₂O₃	4,30	4,33	4,08	3,70	4,80	7,25	10,13
Inne	2,46	2,09	2,18	2,03	2,27	1,78	1,41
LOI	1,87	1,87	1,99	1,85	1,87	1,84	1,81
SiO₂/Al₂O₃	2,34	2,39	2,35	2,32	2,32	2,32	2,34
Si/Al	2,07	2,11	2,07	2,05	2,05	2,05	2,07

W przypadku syntez zeolitu A (próbka CFA-A) oraz jego pochodnych aktywowanych azotanem srebra oraz azotanem żelaza, zaobserwowano, analogicznie jak we wszystkich opisanych powyżej analizach, że wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej, w uzyskanych materiałach spada procentowy udział SiO₂ i Al₂O₃. Zawartość SiO₂ i Al₂O₃

w wyjściowej próbce CFA-A wyniosła odpowiednio 36,30% wag. oraz 24,98% wag. Próbka CFA-A Ag1% charakteryzowała się zawartością tlenku krzemu i tlenku glinu na poziomie odpowiednio 36,53% wag. oraz 25,61% wag. Dalsze zwiększanie dawki substancji aktywującej – azotanu srebra, powodowało postępujący, nieznaczny spadek zawartości SiO_2 i Al_2O_3 do wartości odpowiednio 31,34% wag. oraz 22,15% wag. dla próbki CFA-A Ag15%.

Badanie składu chemicznego próbek zeolitu A uzyskanych z wykorzystaniem popiołu lotnego klasy C (CFA-A) oraz jego analogów zmodyfikowanych azotanem żelaza, pozwoliło na dokonanie analogicznych obserwacji. Stwierdzono, że najwyższe zawartości SiO_2 i Al_2O_3 charakteryzują próbkę CFA-A Fe1%, jest to odpowiednio 36,82% wag. oraz 25,31% wag. Zwiększanie dawki substancji aktywującej – azotanu żelaza, powodowało dalszy spadek zawartości tlenku krzemu i glinu do wartości odpowiednio 34,23% wag. oraz 23,59% wag. dla próbki CFA-A Fe15%. W porównaniu do zeolitów X otrzymanych z popiołu lotnego klasy F i C i aktywowanych w ten sam sposób, obserwowana jest zdecydowanie niższa zawartość SiO_2 kosztem podwyższenia udziału Al_2O_3 , jak też obserwowana jest wyższa zawartość Na_2O – analogicznie jak w przypadku zeolitu A otrzymanego z popiołu lotnego klasy F, kationy sodu w większym stopniu neutralizują negatywny ładunek powstały w wyniku tworzenia się struktury typu LTA. Wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej, nieznacznie obniżeniu ulega także zawartość CaO oraz TiO_2 .

Dla próbek modyfikowanych azotanem srebra zaobserwowano również nieznaczny spadek zawartości Fe_2O_3 wraz ze zwiększaniem dawki substancji aktywującej. Ilość Fe_2O_3 dla zeolitu wyjściowego wynosi 5,24% wag, a dla próbki CFA-A Ag15% jest to już tylko 3,88% wag. Stosunek Si/Al dla powyższego rodzaju syntez i aktywacji zachowywał bardzo stabilny poziom między 1,25 a 1,29. Wartość strat prażenia LOI analogicznie osiągała relatywnie zbliżone wartości w zakresie od 1,88 do 2,29 – są to jednak najwyższe zanotowane odchylenia w skali prowadzonych rodzajów syntez.

Dla kolejnych przypadków zeolitów aktywowanych azotanem srebra zaobserwowano wzrost zawartości Ag_2O od 0,09% wag. dla próbki zeolitu wyjściowego, przez 0,45% wag. dla próbki CFA-A Ag1%; 0,55% wag. dla CFA-A Ag7,5% do 12,61% wag. dla CFA-A Ag15%. W przypadku próbki CFA-A Ag7,5% zaobserwowano bardzo niską wartość Ag_2O , w porównaniu do reszty analogicznych próbek.

Analizując skuteczność wprowadzania żelaza do struktury syntezowanych materiałów zeolitowych zaobserwowano wzrost zawartości Fe_2O_3 od 5,24% wag. dla próbki zeolitu

wyjściowego, przez 5,20% wag. dla próbki CFA-A Fe1% oraz 6,82% wag. dla CFA-A Fe7,5% do 9,18% wag. dla CFA-A Fe15% (Tabela 21).

Tabela 21. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu A oraz zeolitów A aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).

Składnik	CFA-A	CFA-A Ag1%	CFA-A Ag7,5%	CFA-A Ag15%	CFA-A Fe1%	CFA-A Fe7,5%	CFA-A Fe15%
Al ₂ O ₃	24,98	25,61	25,05	22,15	25,31	24,44	23,59
SiO ₂	36,30	36,53	36,49	31,34	36,82	35,33	34,23
Na ₂ O	13,66	16,11	16,17	13,48	14,92	16,49	17,87
CaO	14,17	12,01	12,15	12,09	12,86	12,01	10,70
TiO ₂	1,47	1,24	1,24	1,17	1,31	1,22	1,07
Ag ₂ O	0,09	0,45	0,55	12,61	0,07	0,08	0,07
Fe ₂ O ₃	5,24	4,36	4,27	3,88	5,20	6,82	9,18
Inne	1,80	1,56	2,04	1,28	1,40	1,54	1,42
LOI	2,29	2,13	2,05	2,00	2,12	2,06	1,88
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,45	1,43	1,46	1,41	1,45	1,45	1,45
Si/Al	1,28	1,26	1,29	1,25	1,28	1,28	1,28

8.3.2. Analizy mineralogiczne zmodyfikowanych materiałów zeolitowych.

Wyniki badań strukturalnych zmodyfikowanych materiałów zeolitowych – XRD.

Z każdego rodzaju popiołu lotnego syntezowano dwa typy struktur zeolitowych: X (FAU) oraz A (LTA). Z popiołu lotnego klasy F otrzymano fazy o relatywnie wysokim stopniu krystaliczności – co potwierdza ostry kształt i intensywność pików dyfrakcyjnych. Zeolit typu X otrzymano w próbce surowej:

- FFA-X;

w próbkach z dodatkiem azotanu srebra (AgNO₃) (Rysunek 27):

- FFA-X Ag1%;
- FFA-X Ag7,5%;
- FFA-X Ag15%;

oraz w próbkach z dodatkiem azotanu żelaza (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) (Rysunek 28):

- FFA-X Fe1%;
- FFA-X Fe7,5%;
- FFA-X Fe15%.

Na obecność zeolitu X wskazuje zestaw pików charakterystycznych dla tej struktury o wartościach d_{hkl} [Å] (w nawiasie podano intensywność znormalizowaną do najwyższego pików): 14,47 (100); 3,81 (21) 5,73 (18); 8,85 (18); 4,42 (9); 7,54 (12); 4,81 (5); 3,94 (4). Obserwacja dyfraktogramów składu mineralnego oraz interpretacja wyników w porównaniu z wzorcami z bazy danych PDF-2 sformalizowanej przez ICDD pozwoliła stwierdzić, iż otrzymane próbki składają się w przewadze z czystych faz zeolitowych. Jednak wraz ze wzrostem zawartości substancji aktywującej (azotanów srebra/żelaza) obserwowalne jest podwyższenie tła dyfrakcyjnego, co wskazuje na większy udział substancji amorficznej w finalnym produkcie, a tym samym niższy stopień przereagowania substratów reakcji syntezy.

W rezultacie prowadzonych syntez zeolit A otrzymano w próbce wyjściowej:

- FFA-A;

a także w próbkach aktywowanych AgNO_3 (Rysunek 29):

- FFA-A Ag1%;
- FFA-A Ag7,5%;
- FFA-A Ag15%;

jak również w próbkach aktywowanych $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Rysunek 30):

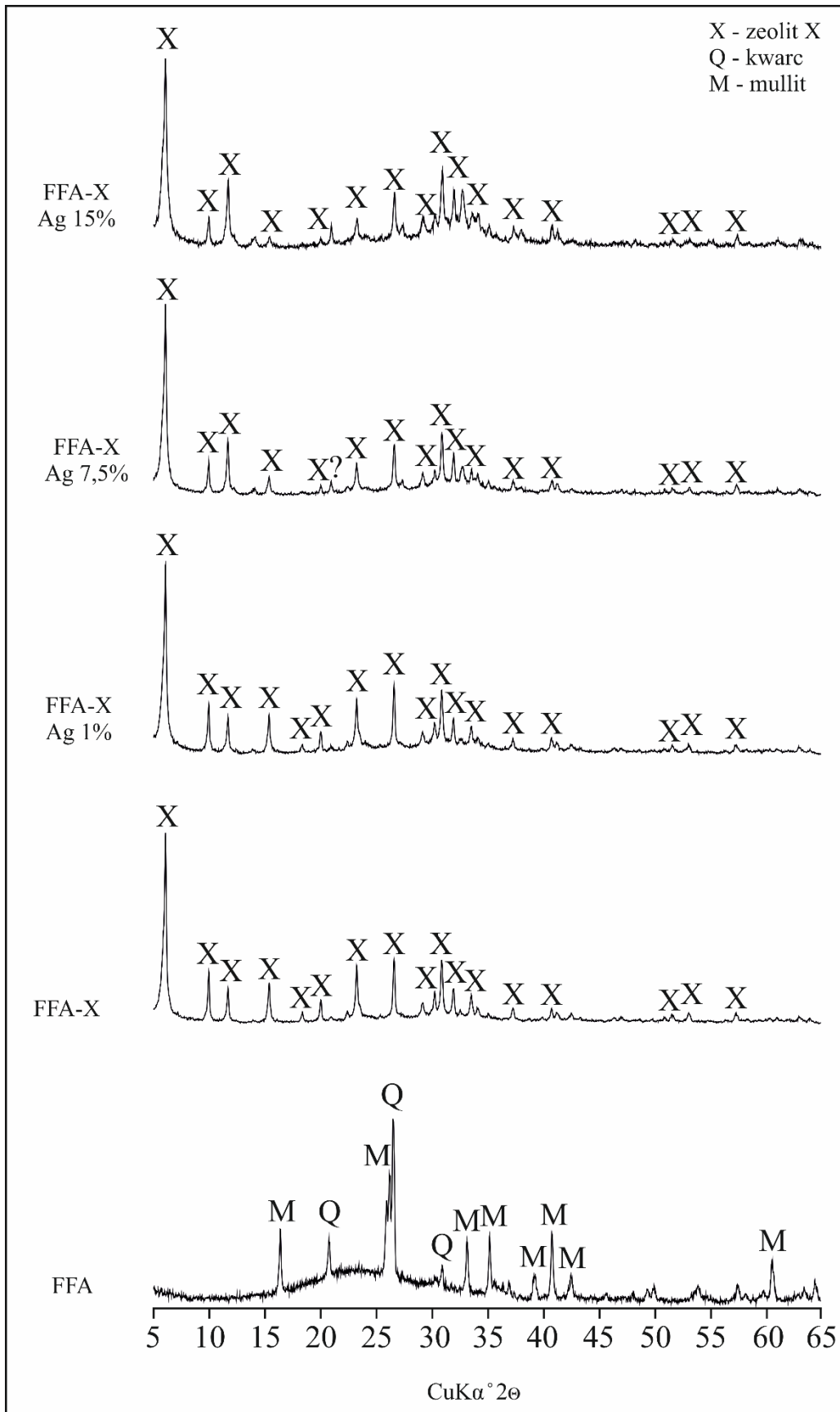
- FFA-A Fe1%;
- FFA-A Fe7,5%;
- FFA-A Fe15%.

Obecność zeolitu A potwierdziły charakterystyczne dla tej struktury piki na dyfraktogramach składu mineralnego o wartościach d_{hkl} [Å] (w nawiasie podano intensywność): 12,29 (100); 8,71 (69); 7,11 (35); 4,10 (35); 5,51 (25). W przypadku próbki surowego zeolitu FFA-A i próbki aktywowanej FFA-A Ag1% oraz FFA-A Fe1% uzyskano tylko zeolit A. W próbce FFA-A Ag7,5%; FFA-A Ag15%; FFA-A Fe7,5% oraz FFA-A Fe15% pojawiły się niewielkie piki charakterystyczne dla sodalitu o wartościach d_{hkl} [Å] (w nawiasie podano intensywność): 3,65 (100); 6,33 (43). W przypadku zeolitów typu A otrzymanych z popiołu lotnego klasy F nie obserwuje się podwyższenia tła dyfrakcyjnego, co wskazuje na bardziej efektywny proces syntezy oraz przereagowanie większej ilości substratów. Tabela 22 podsumowuje najważniejsze zmienne prowadzenia syntez oraz wskazuje jakie fazy zostały

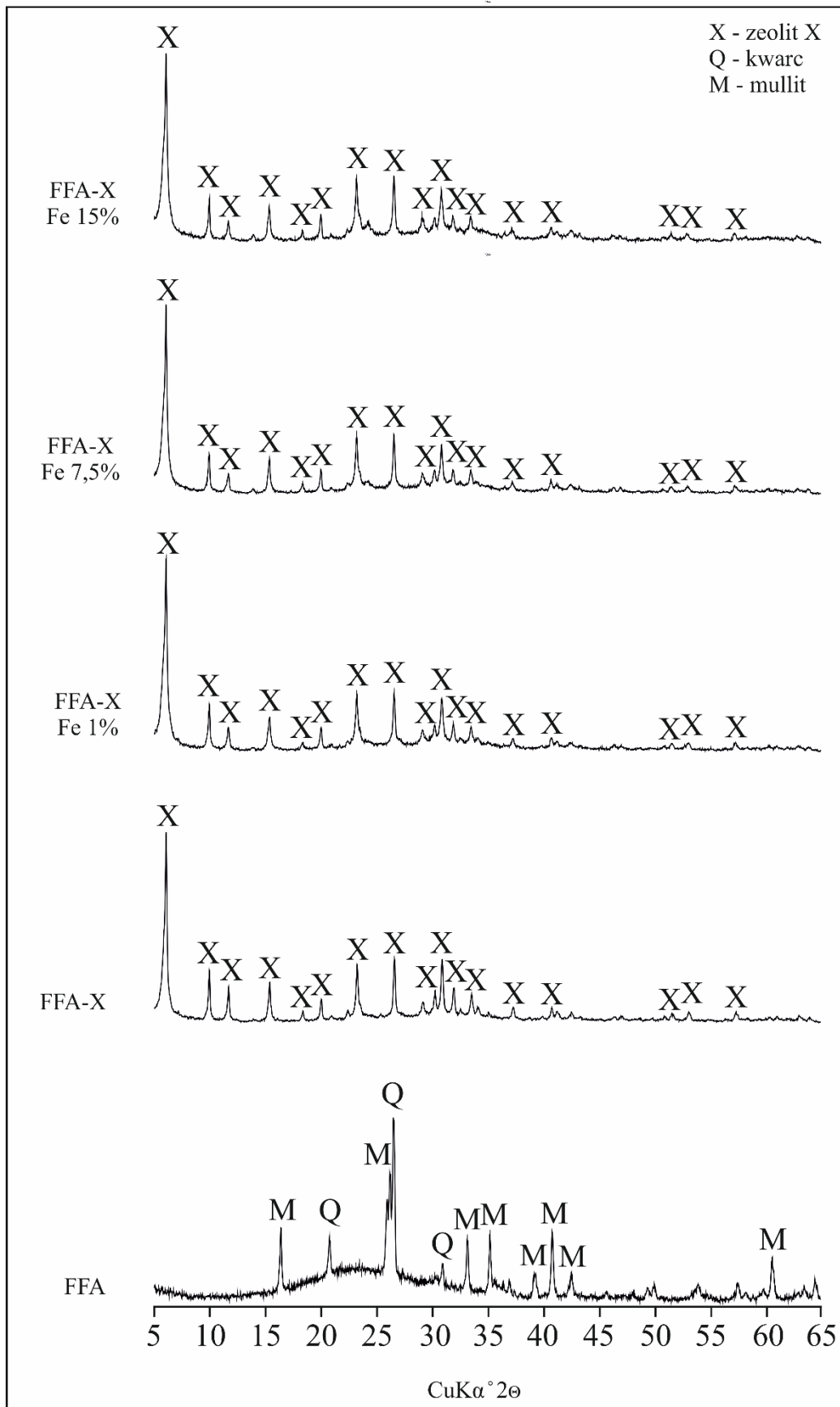
uzyskane w danej próbce. X symbolizuje zeolit X typu FAU, A odnosi się do zeolitu A typu LTA, z kolei S oznacza sodalit.

Tabela 22. Zmienne procesu syntezy i modyfikacji zeolitów oraz otrzymane produkty.

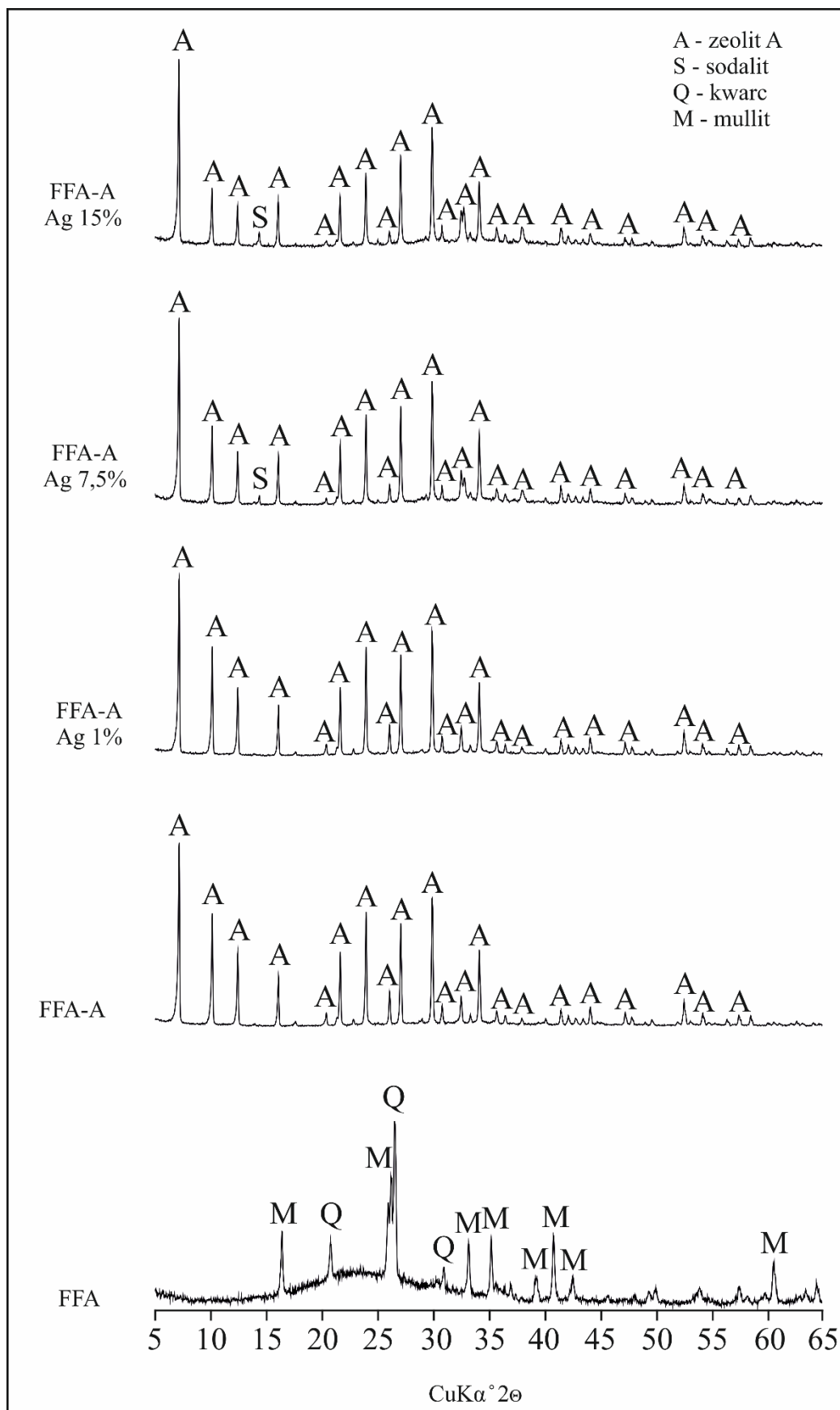
Próbka	Klasa użytego popiołu	Spodziewana struktura	Pierwiastek aktywujący	Substancja aktywująca/ spiek wt. %	NaOH/FA stosunek masowy	H ₂ O/masa spieku	Filtrat/masa spieku	Masa spieku/ folia Al	Dominująca faza
FFA-X	F	X	-	-	2	2	2	-	X
FFA-X Ag1%	F	X	Ag	1%	2	2	2	-	X
FFA-X Ag7,5%	F	X	Ag	7,5%	2	2	2	-	X
FFA-X Ag15%	F	X	Ag	15%	2	2	2	-	X
FFA-X Fe1%	F	X	Fe	1%	2	2	2	-	X
FFA-X Fe7,5%	F	X	Fe	7,5%	2	2	2	-	X
FFA-X Fe15%	F	X	Fe	15%	2	2	2	-	X
FFA-A	F	A	-	-	1.25	4	-	25	A
FFA-A Ag1%	F	A	Ag	1%	1.25	4	-	25	A
FFA-A Ag7,5%	F	A	Ag	7,5%	1.25	4	-	25	A+S
FFA-A Ag15%	F	A	Ag	15%	1.25	4	-	25	A+S
FFA-A Fe1%	F	A	Fe	1%	1.25	4	-	25	A+S
FFA-A Fe7,5%	F	A	Fe	7,5%	1.25	4	-	25	A+S
FFA-A Fe15%	F	A	Fe	15%	1.25	4	-	25	A+S
CFA-X	C	X	-	-	2	2	2	-	X+S
CFA-X Ag1%	C	X	Ag	1%	2	2	2	-	X+S
CFA-X Ag7,5%	C	X	Ag	7,5%	2	2	2	-	X+S
CFA-X Ag15%	C	X	Ag	15%	2	2	2	-	X+S
CFA-X Fe1%	C	X	Fe	1%	2	2	2	-	X+S
CFA-X Fe7,5%	C	X	Fe	7,5%	2	2	2	-	X+S
CFA-X Fe15%	C	X	Fe	15%	2	2	2	-	X+S
CFA-A	C	A	-	-	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Ag1%	C	A	Ag	1%	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Ag7,5%	C	A	Ag	7,5%	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Ag15%	C	A	Ag	15%	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Fe1%	C	A	Fe	1%	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Fe7,5%	C	A	Fe	7,5%	1.25	4	-	16,5	A+S
CFA-A Fe15%	C	A	Fe	15%	1.25	4	-	16,5	S+A



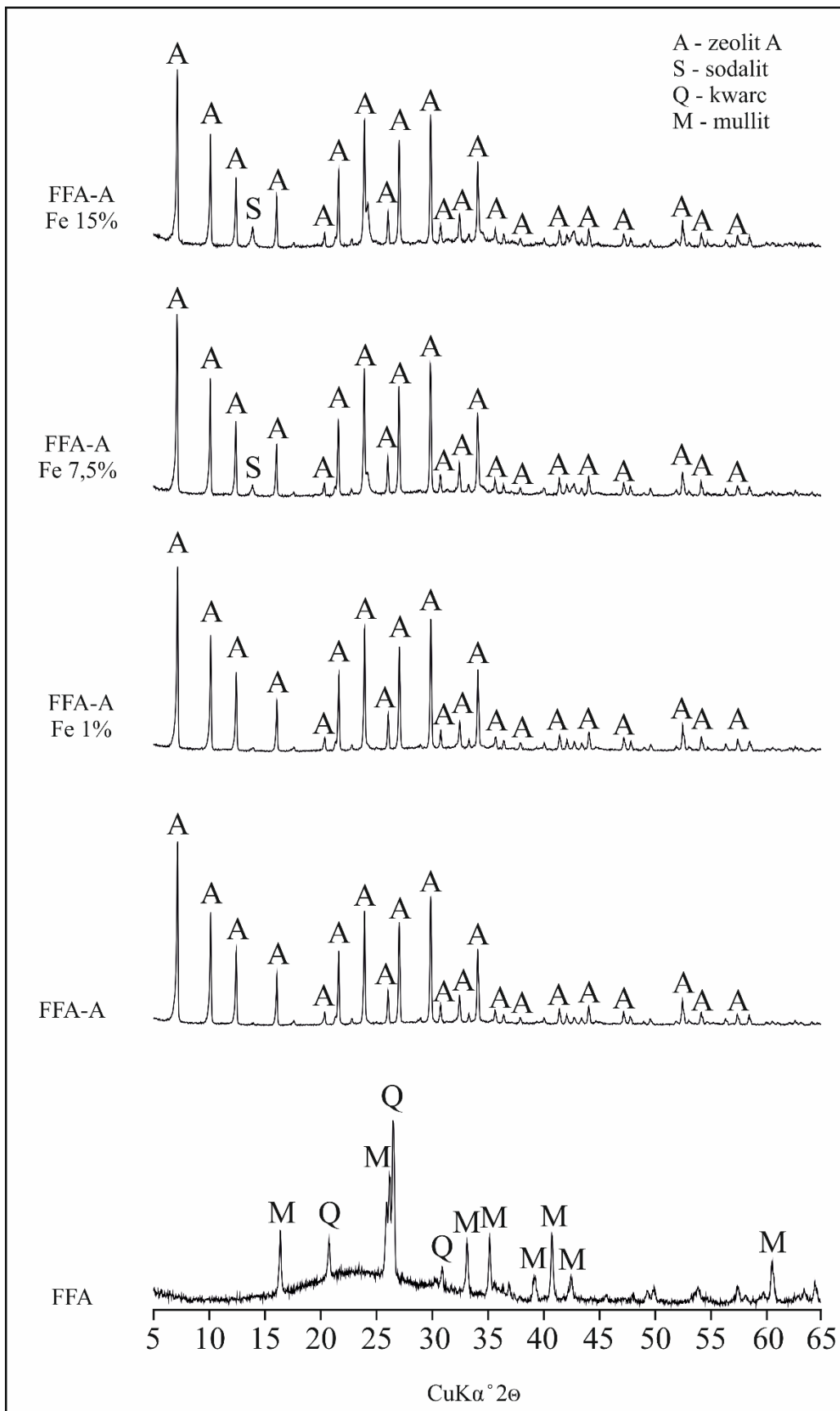
Rysunek 27. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-X (FFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych srebrem (FFA-X Ag1%; FFA-X Ag7,5%; FFA-X Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU.



Rysunek 28. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-X (FFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych żelazem (FFA-X Fe1%; FFA-X Fe7,5%; FFA-X Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU.



Rysunek 29. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych srebrem (FFA-A Ag1%; FFA-A Ag7,5%; FFA-A Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA.



Rysunek 30. Dyfraktogramy surowego składu mineralnego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych żelazem (FFA-A Fe1%; FFA-A Fe7,5%; FFA-A Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA.

W wyniku syntez prowadzonych z użyciem popiołu lotnego klasy C w próbce surowej otrzymany został zeolit typu X:

- CFA-X;

a także w próbkach aktywowanych azotanem srebra (AgNO_3) (Rysunek 31):

- CFA-X Ag1%;
- CFA-X Ag7,5%;
- CFA-X Ag15%;

oraz w próbkach aktywowanych azotanem żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Rysunek 32):

- CFA-X Fe1%;
- CFA-X Fe7,5%;
- CFA-X 15%.

Obecność zeolitu typu X potwierdziły charakterystyczne dla tej struktury piki dyfrakcyjne, jak omówiono powyżej dla reakcji syntez z użyciem popiołu klasy F. W przypadku syntez z popiołem klasy C we wszystkich próbkach zaobserwowano znacznie większy udział sodalitu. Nie wykazano zależności intensywności pików dyfrakcyjnych sodalitu od ilości dodanej substancji aktywującej zeolit. W porównaniu do próbek otrzymanych z popiołu lotnego klasy F, dyfraktogramy próbek otrzymanych z popiołu klasy C charakteryzują się także bardziej podwyższonym tłem dyfrakcyjnym.

Zeolit A otrzymano w próbce surowej:

- CFA-A,

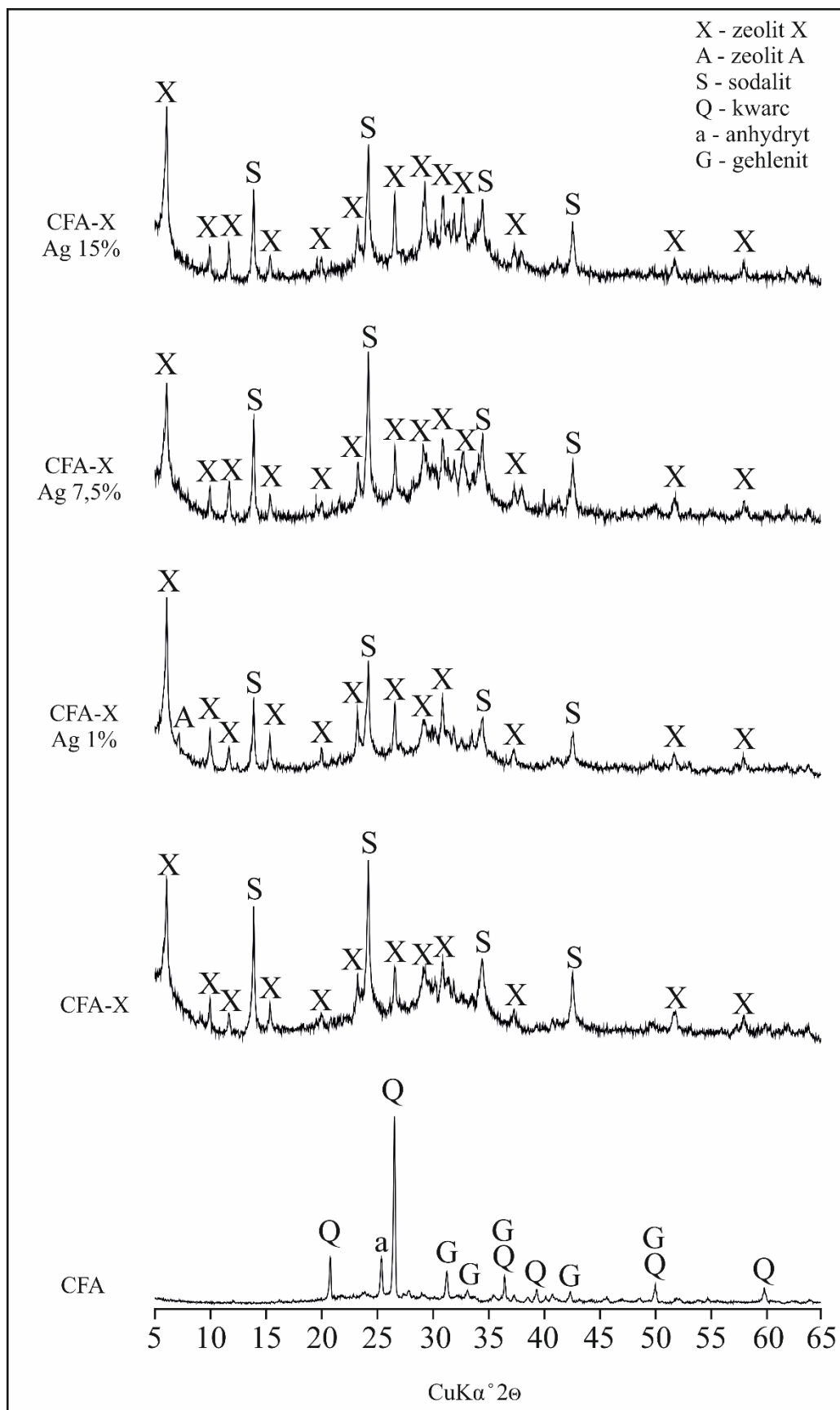
a także w próbkach aktywowanych azotanem srebra (AgNO_3) (Rysunek 33):

- CFA-A Ag1%;
- CFA-A Ag7,5%;
- CFA-A Ag15%;

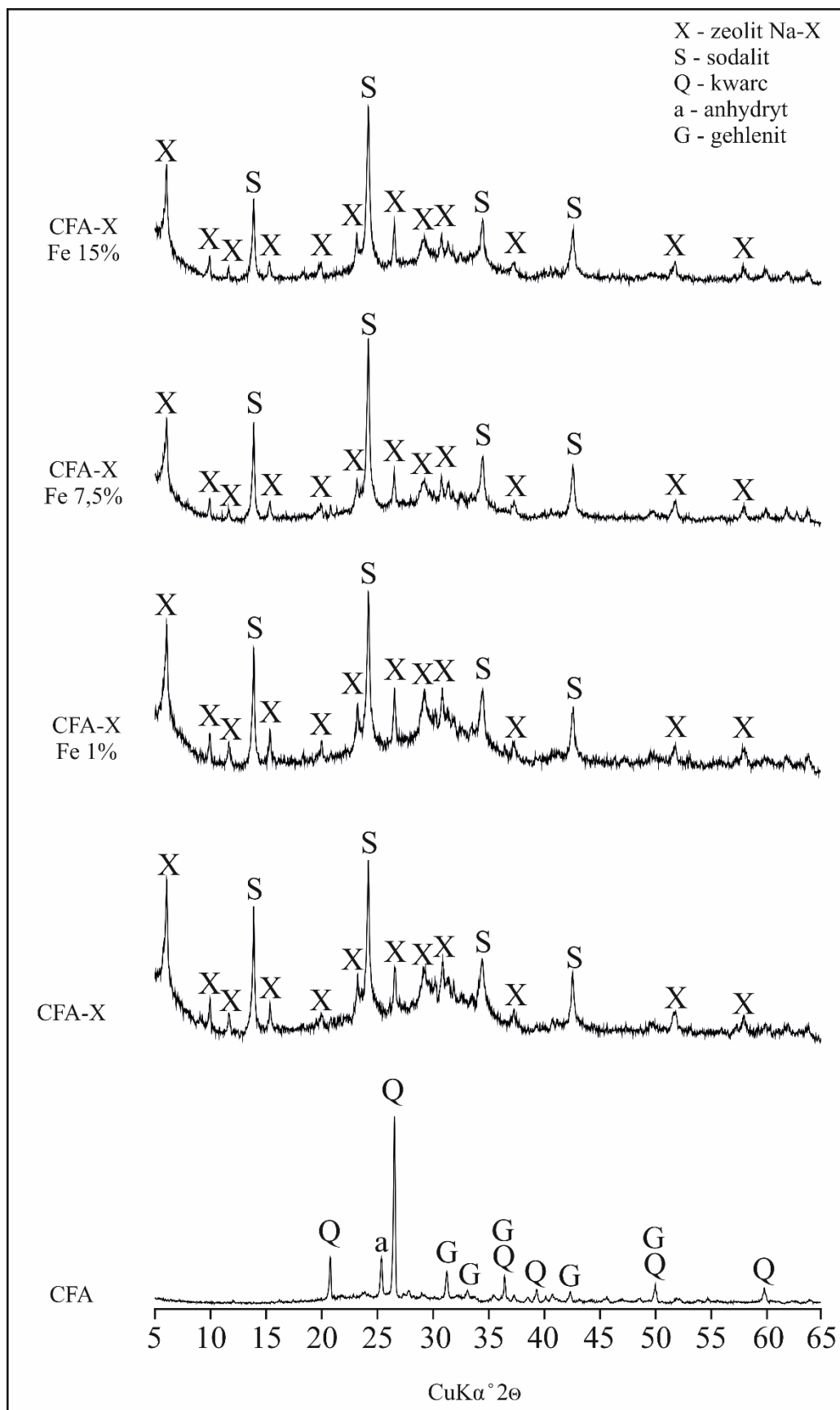
oraz w próbkach aktywowanych azotanem żelaza ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Rysunek 34):

- CFA-A Fe1%;
- CFA-A Fe 7,5%;
- CFA-A Fe15%.

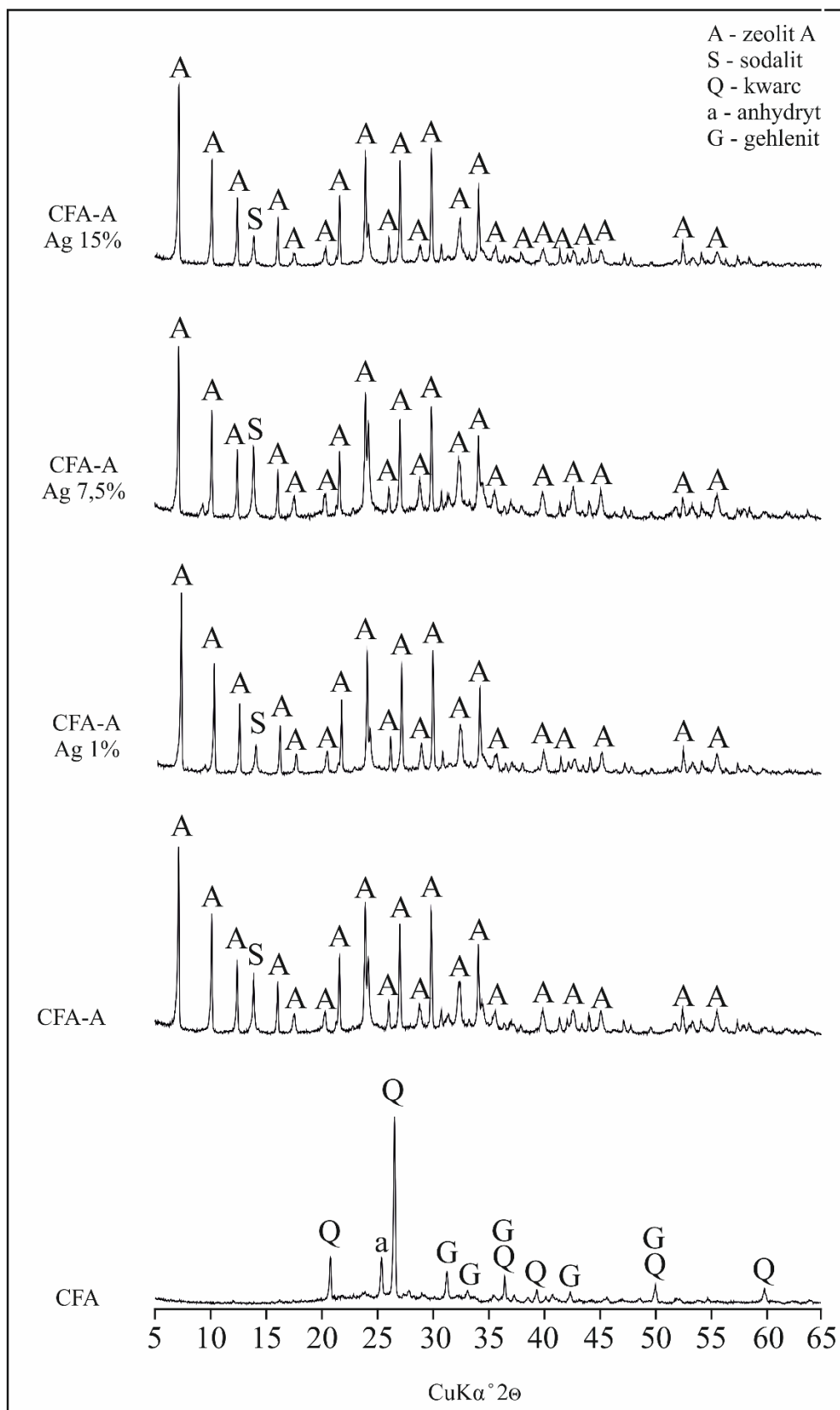
Dla potwierdzenia obecności zeolitu typu A dopasowano zestaw analogicznych, charakterystycznych pików dyfrakcyjnych, jak w przypadku zeolitu typu X. We wszystkich przypadkach oprócz zeolitu typu A zaobserwowano także sodalit, natomiast w przypadku próbki CFA-A Fe15% jest on fazą dominującą. Charakterystyczne piki dyfrakcyjne dla zidentyfikowanych faz zeolitowych charakteryzują się relatywnie dużą ostrością, wskazującą na wysoki poziom krystaliczności. Nie zaobserwowano podniesienia tła dyfrakcyjnego, co wskazuje, iż w tym przypadku syntezy przebiegały efektywniej niż w przypadku syntezy zeolitu typu X z udziałem popiołu lotnego klasy C.



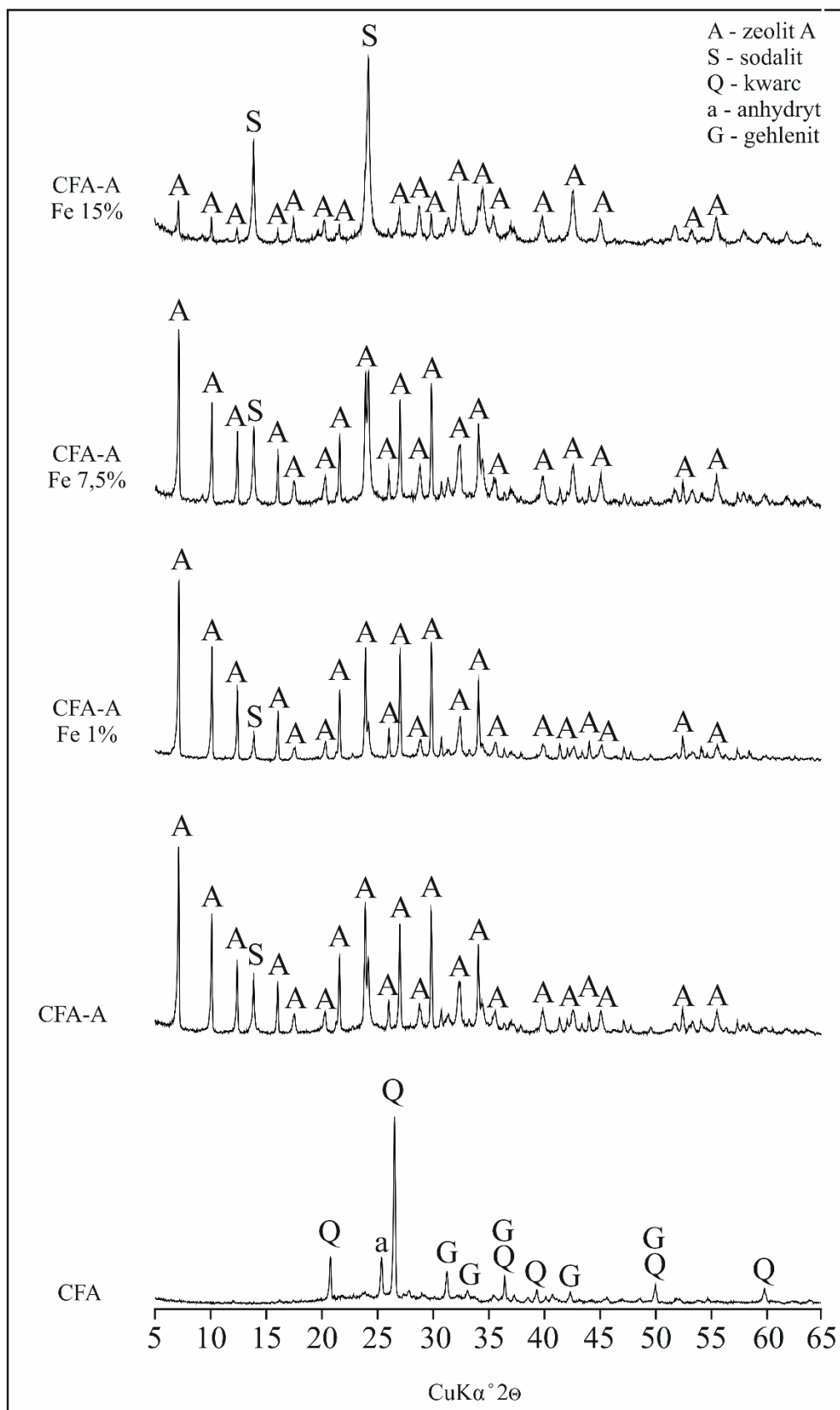
Rysunek 31. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-X (CFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych srebrem (CFA-X Ag1%; CFA-X Ag7,5%; CFA-X Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU, S – sodalit.



Rysunek 32. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-X (CFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych żelazem (CFA-X Fe1%; CFA-X Fe7,5%; CFA-X Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU, S – sodalit.



Rysunek 33. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych srebrem (CFA-A Ag1%; CFA-A Ag7,5%; CFA-A Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA, S – sodalit.



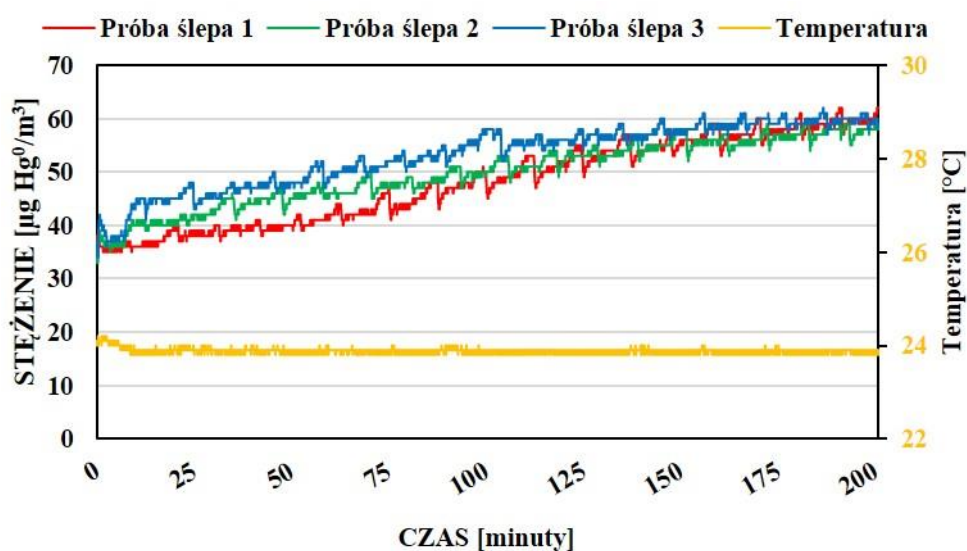
Rysunek 34. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych żelazem (CFA-A Fe1%; CFA-A Fe7,5%; CFA-A Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C.

Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA, S – sodalit.

8.4. Wyniki badań wychwytywania Hg^0

8.4.1. SBPR-1 Wyniki testów usuwania Hg^0 ze strumienia obojętnego gazu nośnego (Ar)

Celem zweryfikowania efektywności otrzymanych sorbentów względem rtęci elementarnej, w pierwszej kolejności przeprowadzono szereg testów z wykorzystaniem instalacji SBPR-1. Testy przeprowadzono w strumieniu gazu obojętnego jakim był argon. Pozwoliło to precyzyjnie oszacować wydajność testowanych sorbentów, nie doprowadzając przy tym do przemian specjacji rtęci – utleniania Hg^0 do Hg^{2+} . Przed testem danego sorbentu przeprowadzano próbę ślepa w celu weryfikacji czystości układu. Rysunek 35 przedstawia wyniki trzech przykładowych prób ślepych, dla których obliczono także odchylenie standardowe. Jego wartość oscylowała między 0 a 6,56, a średnia była równa 2,85.



Rysunek 35. Wyniki przykładowych prób ślepych wykonanych na SBPR-1.

Testy zweryfikowano zarówno dla substratów reakcji syntezy tj. popiołów lotnych, jak i dla otrzymanych zeolitów wyjściowych i modyfikowanych związkami srebra i żelaza, co przedstawiono na Rysunkach 36-50. Jako materiał referencyjny zastosowano komercyjny węgiel aktywny dedykowany usuwaniu rtęci, zakupiony w firmie Elbar Katowice sp. z o.o.

Ze względu na zróżnicowany czas kalibracji SBPR-1, a w związku z tym na inną liczbę cykli testowych dla różnych próbek, dla porównania zdolności sorpcyjnych badanych materiałów stosowana była wartość rzeczywistej masy rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu pomiarowego (\bar{S}_r , $RM\ Hg^0\ U_c$ [μg]). Zarówno popiół lotny klasy F (FFA) oraz C (CFA) wykazały się zdolnością do wychwytywania rtęci elementarnej ze strumienia gazu obojętnego (Rysunki 36 oraz 37). Popiół lotny CFA wykazał znacząco wyższą zdolność sorpcyjną

względem Hg^0 , rzeczywista masa rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu była równa $0,034 \mu\text{g Hg}^0$. Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c$ dla próbki popiołu lotnego FFA wyniosła $0,026 \mu\text{g Hg}^0$.

Wszystkie zeolity wyjściowe (nieaktywowane) tj.: FFA-X; FFA-A; CFA-X; CFA-A; nie wykazały zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 , co potwierdziło natychmiastowe przebiecie rtęci przez złożę sorbentu (Załączniki 1, 2, 3 oraz 4). Dlatego też można wnioskować, że materiały te wymagają dalszej modyfikacji, aby nadać im zdolność do wychwytywania rtęci elementarnej ze strumienia gazu obojętnego.

Wszystkie zeolity aktywowane srebrem, otrzymane z popiołu lotnego klasy F oraz C charakteryzowały się wysoką zdolnością wychwytywania rtęci elementarnej. Najwyższe i bardzo zbliżone wyniki usuwania Hg^0 osiągnęły próbki zeolitów X otrzymanych z popiołu lotnego klasy F:

- FFA-X Ag15% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,040 \mu\text{g Hg}^0$);
- FFA-X Ag7,5% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,040 \mu\text{g Hg}^0$);
- FFA-X Ag1% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,038 \mu\text{g Hg}^0$).

W dalszej kolejności, najwyższe predyspozycje do usuwania rtęci elementarnej wykazały próbki zeolitów A, wytworzonych z popiołu lotnego klasy F. Analogicznie jak w przypadku zeolitów X powyżej, uzyskane wyniki są bardzo zbliżone:

- FFA-A Ag1% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,032 \mu\text{g Hg}^0$);
- FFA-A Ag7,5% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,030 \mu\text{g Hg}^0$);
- FFA-A Ag15% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,030 \mu\text{g Hg}^0$).

Generalnie niższe i bardziej rozbieżne wyniki usuwania Hg^0 uzyskały zeolity X oraz A otrzymane z popiołu lotnego klasy C:

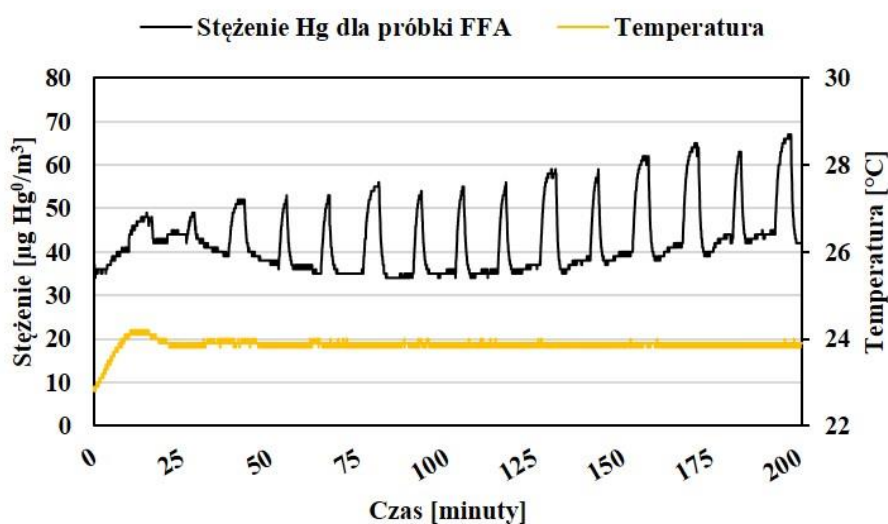
- CFA-X Ag7,5% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,027 \mu\text{g Hg}^0$);
- CFA-A Ag15% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,026 \mu\text{g Hg}^0$);
- CFA-A Ag1% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,023 \mu\text{g Hg}^0$);
- CFA-X Ag15% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,021 \mu\text{g Hg}^0$);
- CFA-A Ag7,5% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,017 \mu\text{g Hg}^0$);
- CFA-X Ag1% (Śr. RM $\text{Hg}^0 \text{U}_c = 0,010 \mu\text{g Hg}^0$).

Natomiast w przypadku zeolitów X (Załącznik 5, 6, 7) i A (Załącznik 8, 9, 10) aktywowanych przy użyciu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, otrzymanych z popiołu lotnego klasy F: FFA-X

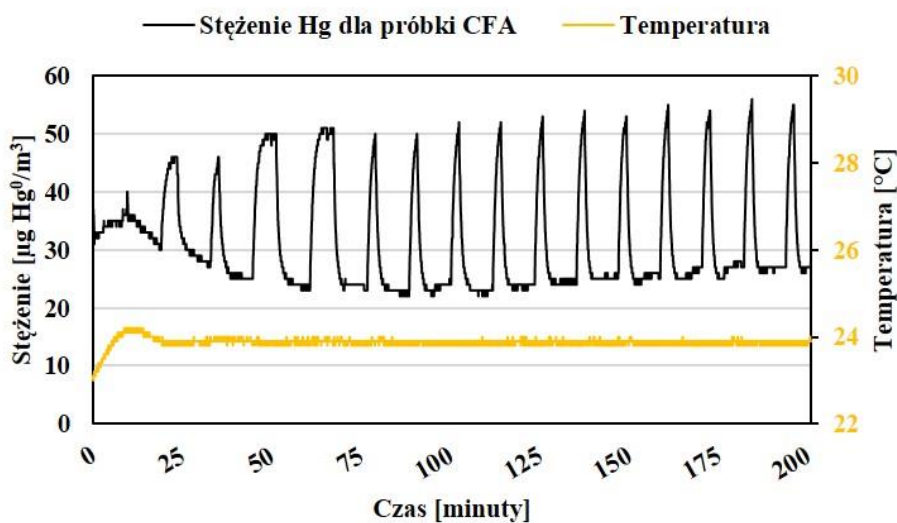
Fe1%; FFA-X Fe7,5%; FFA-X Fe15%; FFA-A Fe1%; FFA-A Fe7,5%; FFA-A Fe15% nie zaobserwowano zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 .

Analogicznie, dla zeolitów X (Załącznik 11, 12, 13) i A (Załącznik 14, 15, 16) modyfikowanych azotanem żelaza, otrzymanych z popiołu lotnego klasy C: CFA-X Fe1%; CFA-X Fe7,5%; CFA-X Fe15%; CFA-A Fe1%; CFA-A Fe7,5%; CFA-A Fe15%; także nie potwierdzono zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 . Tak jak w przypadkach próbek zeolitów wyjściowych obserwowano natychmiastowe przebicie złoża sorbentu.

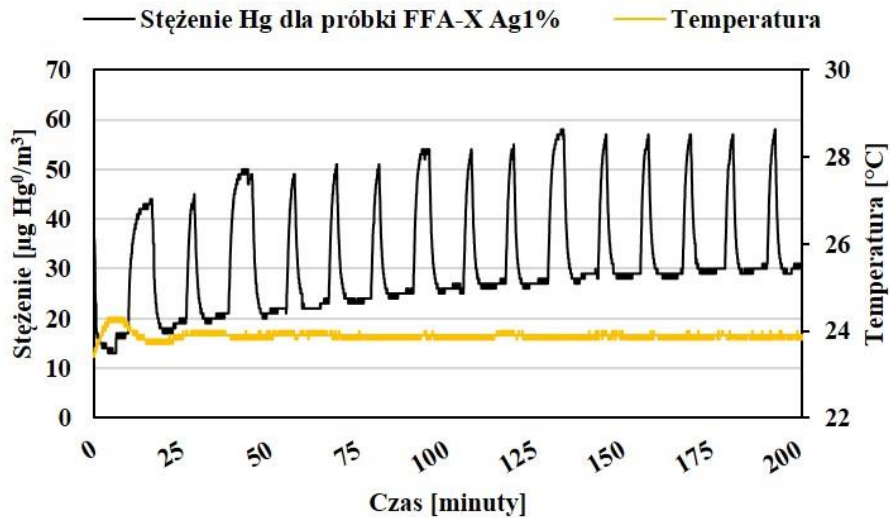
Najwyższy wynik usuwania rtęci uzyskał komercyjny węgiel aktywny o nazwie AC WAD Hg4S, zastosowany jako materiał referencyjny. Śr. $RM Hg^0 U_c$ była równa 0,082 $\mu g Hg^0$.



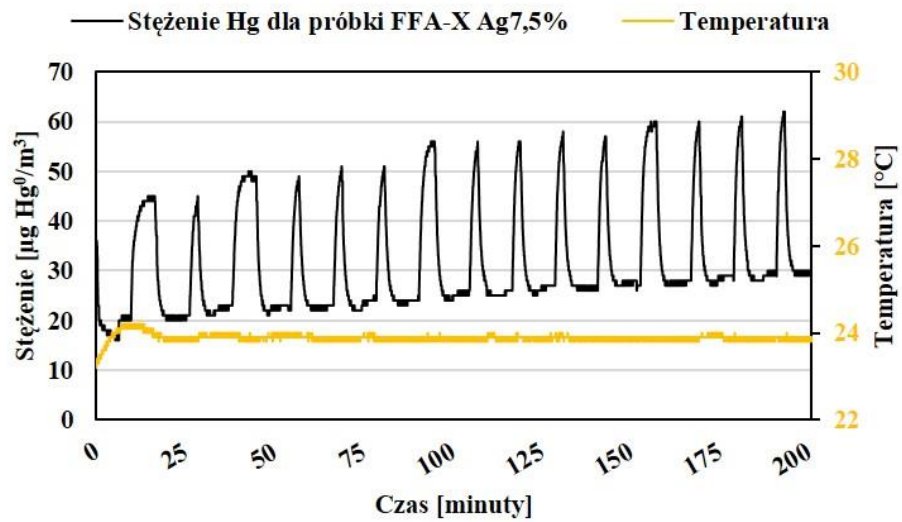
Rysunek 36. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez popiół lotny klasy F – FFA.



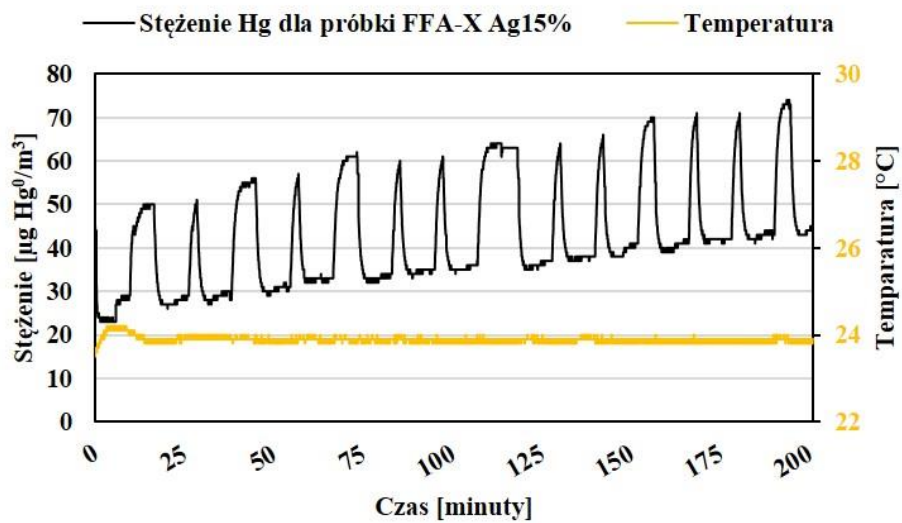
Rysunek 37. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez popiół lotny klasy C – CFA.



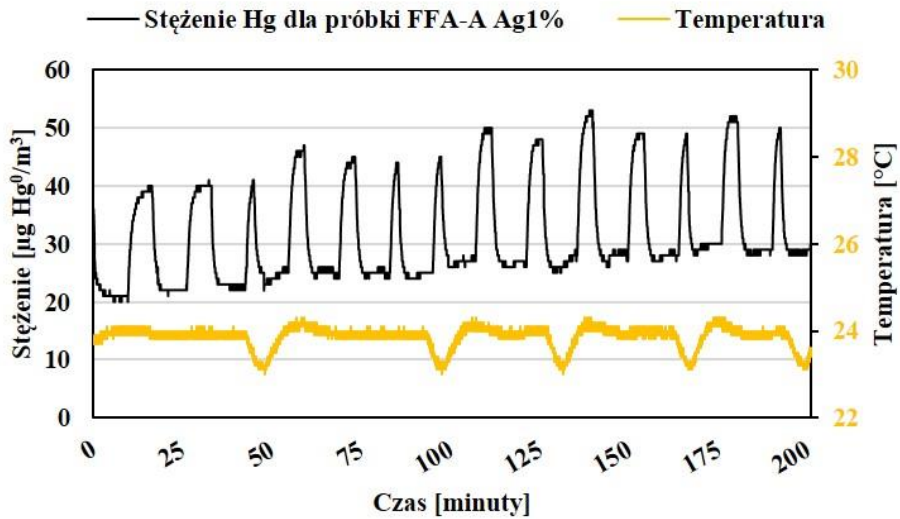
Rysunek 38. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Ag1%



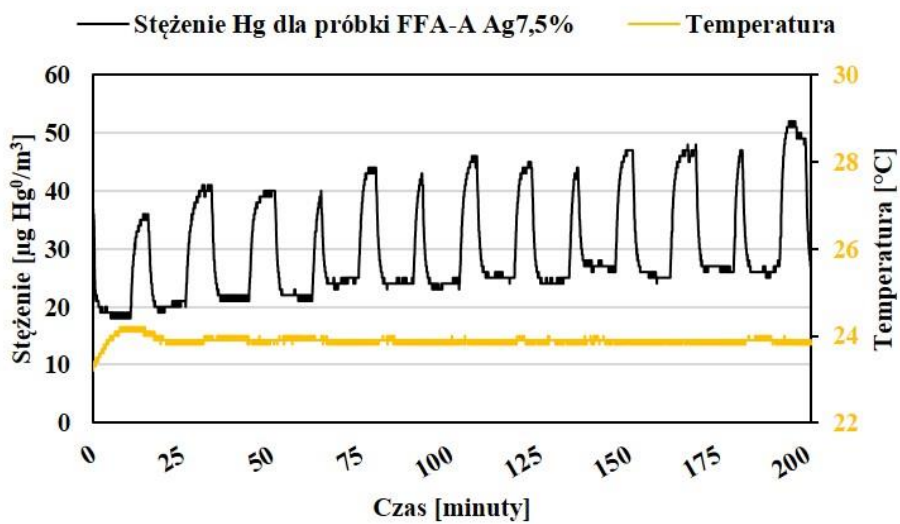
Rysunek 39. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Ag7,5%.



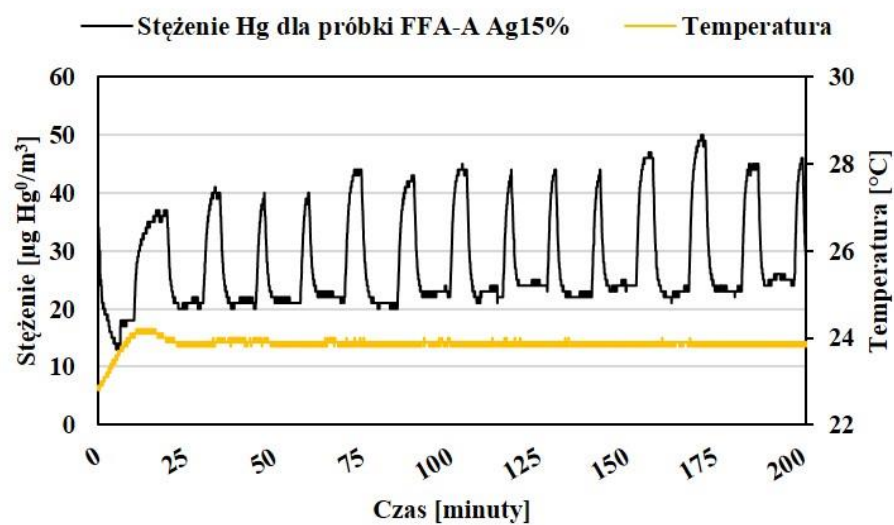
Rysunek 40. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Ag15%.



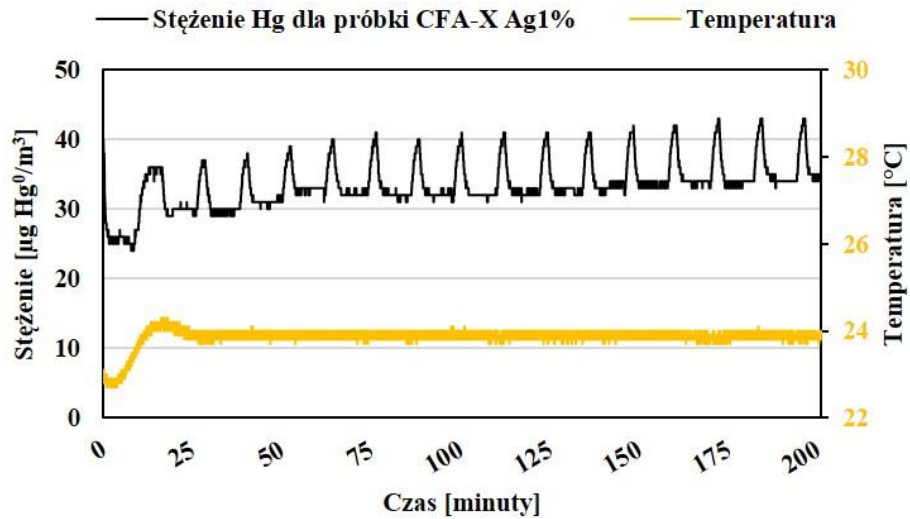
Rysunek 41. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Ag1%.



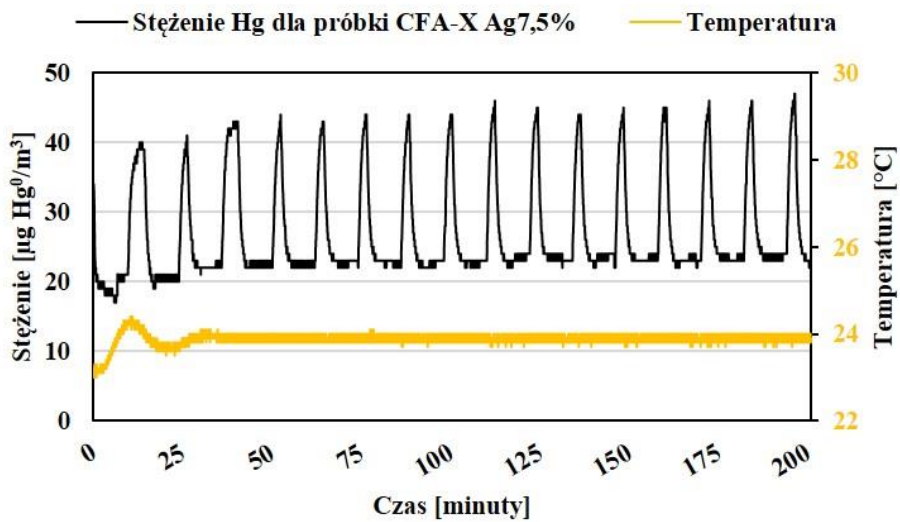
Rysunek 42. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Ag7,5%.



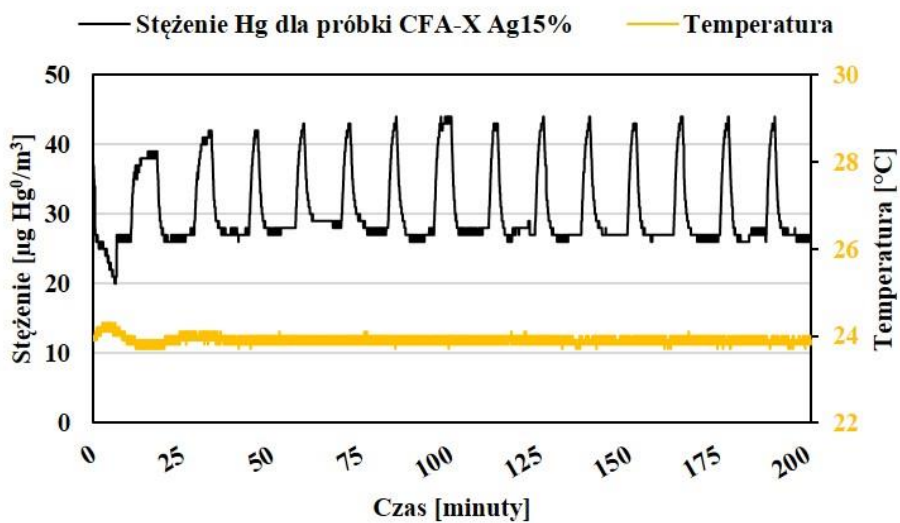
Rysunek 43. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Ag15%.



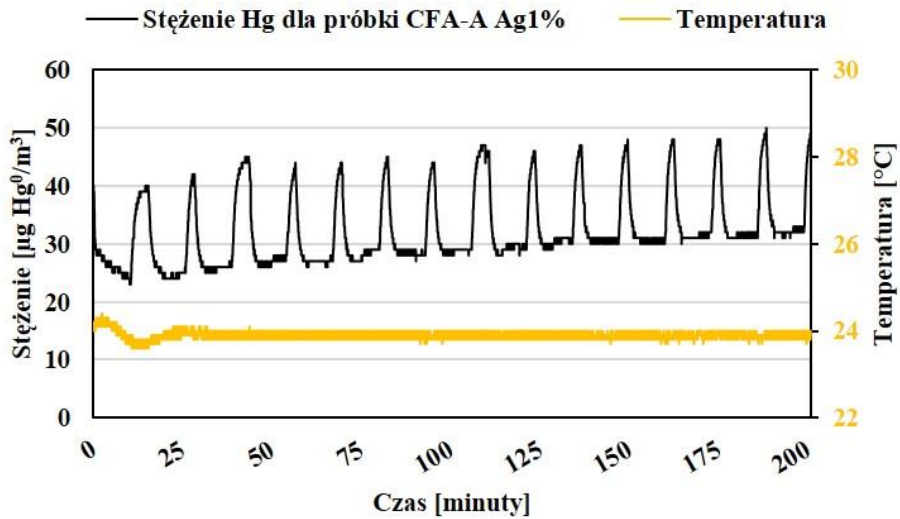
Rysunek 44. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Ag1%.



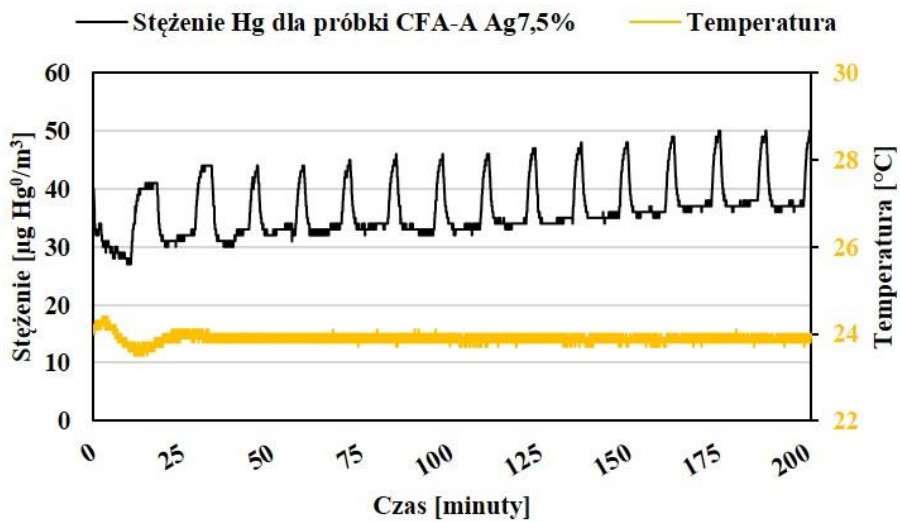
Rysunek 45. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Ag7,5%.



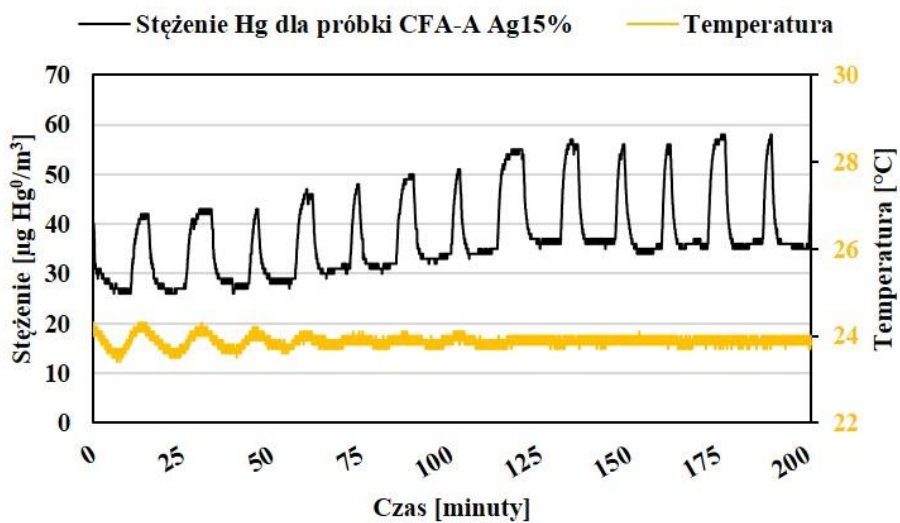
Rysunek 46. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Ag15%.



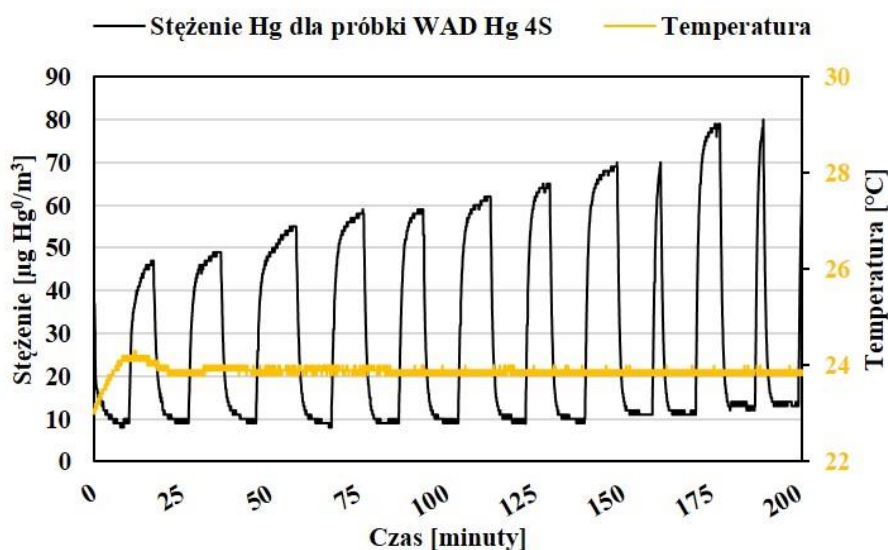
Rysunek 47. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Ag1%.



Rysunek 48. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Ag7,5%.



Rysunek 49. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Ag15%.



Rysunek 50. SBPR-1 Wyniki usuwania Hg^0 na próbce referencyjnej węgla aktywnego AC WAD Hg 4S.

Tabela 23 przedstawia wyniki efektywności usuwania Hg^0 na otrzymanych materiałach (EU Hg^0 [%]). Dla analizowanych próbek uśrednione stężenie rtęci generowanej w czasie 200 minut testu (CHg^0_{ref} [$\mu g/m^3$]) wahało się między 37,42 a 56,96 $\mu g/m^3$. Wartość EU Hg^0 [%] na badanych materiałach oscylowała między 12,94 a 73,59%.

Tabela 23. Wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 – część 1.

Material	EU Hg^0 [%]	CHg^0_{ref} [$\mu g/m^3$]	JIU Hg^0 [$\mu g/m^3$]
CFA	38,18	44,68	17,06
FFA	24,97	52,49	13,10
FFA-X Ag1%	41,37	45,87	18,98
FFA-X Ag7,5%	42,70	46,97	20,06
FFA-X Ag15%	35,20	56,96	20,05
FFA-A Ag1%	37,36	43,39	16,21
FFA-A Ag7,5%	37,57	40,55	15,24
FFA-A Ag15%	38,72	38,51	14,91
CFA-X Ag1%	12,94	37,42	4,84
CFA-X Ag7,5%	35,98	37,73	13,58
CFA-X Ag15%	27,21	38,66	10,52
CFA-A Ag1%	27,82	41,64	11,58
CFA-A Ag7,5%	19,29	43,19	8,33
CFA-A Ag15%	27,64	47,04	13,00
AC WAD Hg 4S	73,59	55,49	40,83

Badane materiały w czasie 200 minut eksperymentu poddane były od 15 do 18 „cyklom” testowych, podczas których usuwana była rtęć (Tabela 24). Wynika to ze zróżnicowanego czasu stabilizacji stężenia generowanej Hg^0 i kalibracji urządzenia.

Tabela 24. Wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 – część 2.

Material	Śr. MP Hg^0 W [μ g]	Śr. RM Hg^0 U [μ g]	Ilość „cykli” testowych	Śr. RM Hg^0 U _c [μ g]	% w stosunku do AC WAD Hg 4S	M Hg^0 U _{1g 150minut} [μ g/g]
CFA	1,43	0,55	16	0,034	41,78	5,10
FFA	1,68	0,42	16	0,026	32,09	3,90
FFA-X Ag1%	1,47	0,61	16	0,038	46,47	5,70
FFA-X Ag7,5%	1,50	0,64	16	0,040	49,12	6,00
FFA-X Ag15%	1,71	0,60	15	0,040	49,10	6,00
FFA-A Ag1%	1,30	0,49	15	0,032	39,70	4,80
FFA-A Ag7,5%	1,22	0,46	15	0,030	37,31	4,50
FFA-A Ag15%	1,16	0,45	15	0,030	36,51	4,50
CFA-X Ag1%	1,35	0,17	18	0,010	11,86	1,50
CFA-X Ag7,5%	1,36	0,49	18	0,027	33,25	4,05
CFA-X Ag15%	1,24	0,34	16	0,021	25,76	3,15
CFA-A Ag1%	1,33	0,37	16	0,023	28,37	3,45
CFA-A Ag7,5%	1,38	0,27	16	0,017	20,40	2,55
CFA-A Ag15%	1,41	0,39	15	0,026	31,84	3,9
AC WAD Hg 4S	1,66	1,23	15	0,082	100,00	12,3

W otrzymanych wynikach nie widać jednoznacznej korelacji pomiędzy ilością usuwanej rtęci, a ilością substancji aktywującej użytej do modyfikacji zeolitów. Wyniki wskazują, że w większości przypadków modyfikacja zeolitów azotanem srebra jest skuteczna już przy użyciu najmniejszej dawki substancji aktywującej (1% wag.), w postaci azotanu srebra. Można także stwierdzić, że uzyskane wyniki charakteryzują się dużą stabilnością. Tabela 25 przedstawia wartości Śr. RM Hg^0 U_c [μ g] (rzeczywista masa rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu pomiarowego), a także M Hg^0 U_{1g 150minut} [μ g/g] (masa rtęci usuniętej przez hipotetyczny 1g sorbentu w czasie 15 cykli pomiarowych) dla przypadku zeolitów X uzyskanych z popiołu lotnego klasy F, w zależności od ilości zastosowanego w trakcie syntezy azotanu srebra.

Tabela 25. Uporządkowanie wartości Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] dla próbek zeolitów X uzyskanych z popiołu lotnego klasy F w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.

Material	FFA-X Ag15%	FFA-X Ag7,5%	FFA-X Ag1%
Śr. RM Hg ⁰ U _c [μg]	0,040	= 0,040	> 0,038
M Hg ⁰ U _{1g 150min} [μg/g]	6,00	6,00	5,70

W tabeli 26 zestawiono wartości Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150min} [μg] dla przypadku zeolitów A uzyskanych z tego samego popiołu.

Tabela 26. Uporządkowanie wartości Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] dla próbek zeolitów A uzyskanych z popiołu lotnego klasy F w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.

Material	FFA-A Ag15%	FFA-A Ag7,5%	FFA-A Ag1%
Śr. RM Hg ⁰ U _c [μg]	0,030	= 0,030	< 0,032
M Hg ⁰ U _{1g 150min} [μg/g]	4,50	4,50	4,80

Wyniki eksperymentów usuwania Hg⁰ przez zeolity X i A uzyskane z popiołu lotnego klasy C i aktywowanych azotanem srebra nie wykazują jednoznacznej zależności wartości Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] od ilości użytej substancji aktywującej.

Dla zestawu syntez CFA-X najwyższy wynik Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] uzyskała próbka modyfikowana pośrednią ilością (7,5% wag) azotanu srebra, nieco niższe wartości zanotowano dla próbki aktywowanej najwyższą dawką soli srebra (15% wag.), a najniższe wartości obserwowano dla zeolitu modyfikowanego najniższą (1% wag.) dawką AgNO₃ (Tabela 27).

Tabela 27. Uporządkowanie wartości Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] dla próbek zeolitów X uzyskanych z popiołu lotnego klasy C w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.

Material	CFA-X Ag7,5%	CFA-X Ag15%	CFA-X Ag1%
Śr. RM Hg ⁰ U _c [μg]	0,027	> 0,021	> 0,010
M Hg ⁰ U _{1g 150minut} [μg/g]	4,25	3,15	1,5

W przypadku zeolitów CFA-A i ich analogów modyfikowanych azotanem srebra, najwyższy wynik Śr. RM Hg⁰ U_c [μg] oraz M Hg⁰ U_{1g 150minut} [μg] zaobserwowano dla próbki aktywowanej najwyższą dawką soli srebra (15% wag.), niższy wynik uzyskała próbka modyfikowana najniższą (1% wag.) dawką AgNO₃. Podczas testu najniższy wynik zanotowano

dla próbki poddanej aktywacji przy użyciu pośredniej (7,5% wag.) dawki azotanu srebra (Tabela 28).

Tabela 28. Uporządkowane wartości Śr. $RM\ Hg^0\ U_c$ [μg] oraz $M\ Hg^0\ U_{1g\ 150minut}$ [μg] dla próbek zeolitów A uzyskanych z popiołu lotnego klasy C w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.

Material	CFA-A Ag15%		CFA-A Ag1%		CFA-A Ag7,5%
Śr. $RM\ Hg^0\ U_c$ [μg]	0,026	>	0,023	>	0,017
$M\ Hg^0\ U_{1g\ 150minut}$ [$\mu g/g$]	3,90		3,45		2,55

W kontekście usuwania rtęci, większe znaczenie ma natomiast rodzaj popiołu będącego substratem, a także chemizm próbek. Próbki zeolitów X i A uzyskane z popiołu lotnego klasy F charakteryzowały się znacznie wyższymi zdolnościami sorpcyjnymi względem Hg^0 , w porównaniu do ich analogów uzyskanych z popiołu lotnego klasy C.

Drugim ważnym czynnikiem wpływającym na ilość wychwytywanej rtęci jest typ uzyskanego zeolitu. Generalnie zeolity X wykazywały wyższe zdolności do usuwania rtęci niż struktury typu A.

Relatywnie wysokie wyniki efektywności usuwania rtęci uzyskały także próbki surowego popiołu lotnego.

8.5. Wyniki badań wychwytywania różnych specjacji rtęci z gazu nośnego wzbogaconego w spaliny

8.5.1. Wyniki testów usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego ze spalinami

Celem określenia efektywności usuwania Hg (z gazu nośnego wzbogaconego spalinami) przez wytworzone materiały, część z nich poddano dodatkowym testom na instalacji wytwarzającej środowisko gazów spalinowych po spalaniu węgla, symulując warunki zbliżone do tych obserwowanych w energetyce. Testy przeprowadzono na prototypowej instalacji na Wydziale Energetyki i Paliw, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Tabela 29 przedstawia wyniki pomiarów stężenia rtęci w materiałach przed i po sorpcji oraz wyliczoną ilość zasorbowanej rtęci (ngHg/1g sorbentu). Materiały wyjściowe charakteryzowały się szerokim przedziałem stężeń rtęci – od 8,6 ppb (dla próbki FFA-A Fe15%) do 689,7 ppb (dla próbki CFA-X Ag15%). Stężenia rtęci w materiałach po eksperymencie były znacznie wyższe, zawierały się w przedziale od 301,7 ppb (dla próbki FFA-A Fe15%) do 1709,0 ppb (dla próbki CFA-X Ag15%). W rezultacie skutkowało to

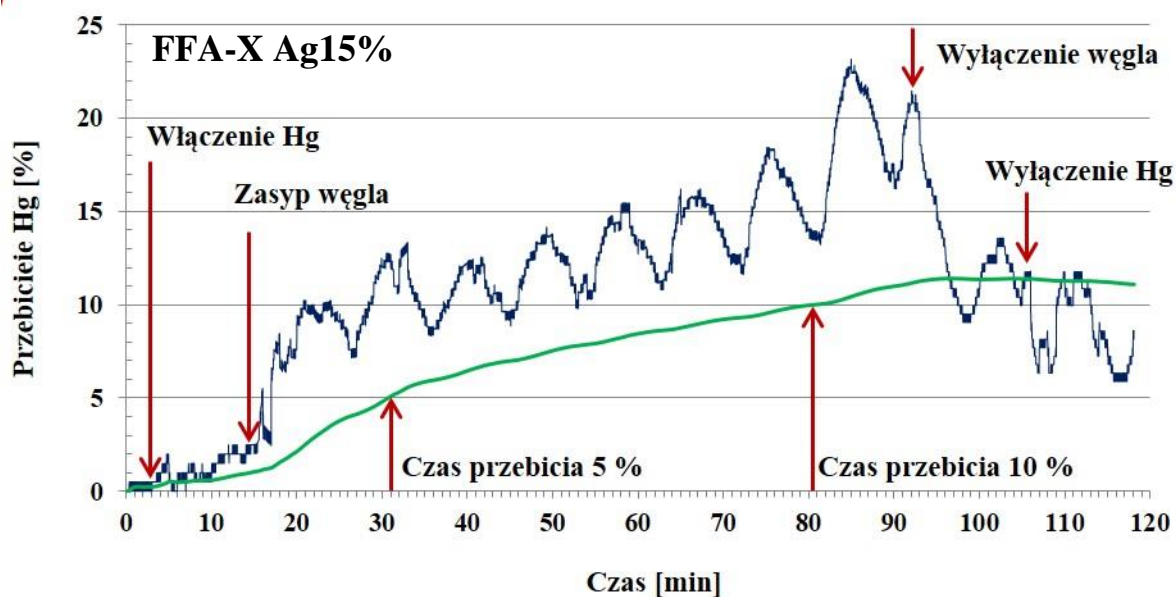
wielkością usuwania rtęci na poziomie od 146,4 ng/g (dla próbki CFA-A Fe15%) do 509,7 ng/g (dla próbki CFA-X Ag15%).

Tabela 29. Stężenia rtęci w badanych zeolitach przed i po eksperymencie sorpcji.

Material	CHg przed sorpcją [ppb]	RSD [%]	CHg po sorpcji [ppb]	RSD [%]	Δ CHg [ppb]	Masa Hg zasorbowana przez 1g materiału [ng/g]
FFA-X Ag15%	79,9	2,4	403,5	8,4	323,6	161,8
FFA-A Ag15%	35,4	0,9	667,5	2,1	632,1	316,1
CFA-X Ag15%	689,7	6,7	1709,0	1,0	1019,3	509,7
CFA-A Ag15%	25,8	2,1	529,6	5,5	503,8	251,9
FFA-X Fe15%	62,1	5,8	592,7	2,6	530,6	265,3
FFA-A Fe15%	8,6	3,8	301,7	12,5	292,9	146,5
CFA-X Fe15%	28,9	4,6	510,0	2,0	481,1	240,6
CFA-A Fe15%	12,6	1,5	305,3	6,8	292,7	146,4

Zeolit **FFA-X Ag15%** charakteryzował się wysokim stopniem usuwania rtęci w trakcie eksperymentu – **87,1%**. Jest to najwyższy wynik spośród wszystkich ośmiu analizowanych próbek. Wraz z czasem eksperymentu próbka zeolitu wykazywała sukcesywnie coraz niższy stopień usuwania rtęci. Po wyłączeniu zewnętrznego źródła rtęci, w dalszym ciągu obserwowano jej uwalnianie z analizowanej próbki w ilości 8-11% poziomu referencyjnego ($23,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Wynik przedstawia Rysunek 51. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

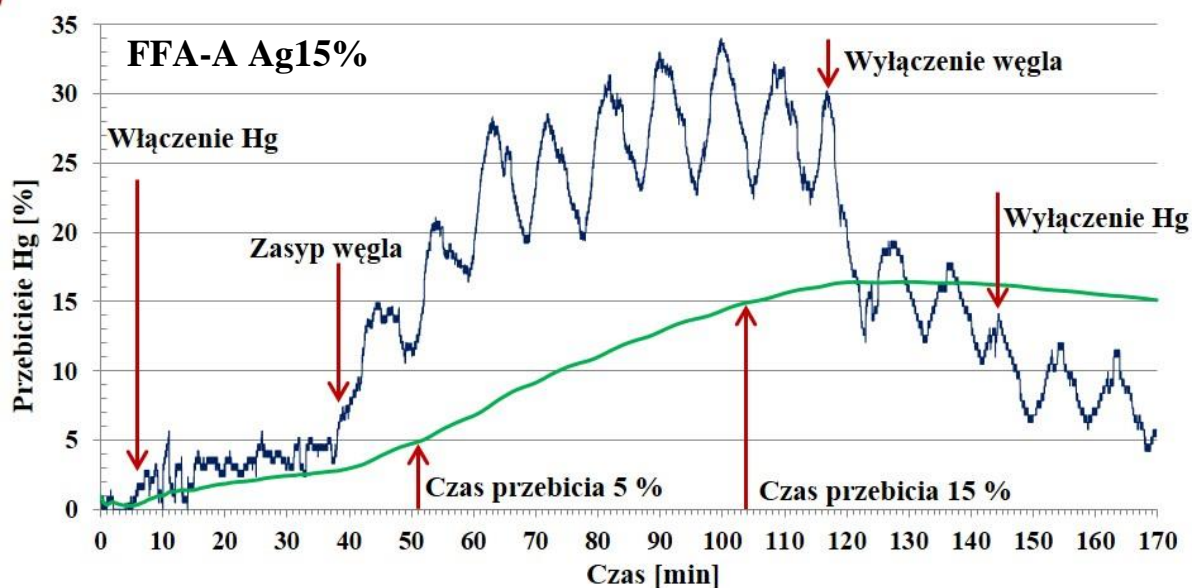
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = $0,56 \mu\text{g Hg}/\text{godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = $23,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po $24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - $107-123^\circ\text{C}$;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożo (spaliny wpuszczano bezpośrednio do reaktorów, bez użycia płuczek służących dodatkowemu oczyszczaniu gazu).



Rysunek 51. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-X Ag15%.

Materiał **FFA-A Ag15%** uzyskał stopień usunięcia rtęci na poziomie **77%**. Zaobserwowano wyraźny, negatywny wpływ obecności spalin na efektywność działania tego zeolitu. Po wyłączeniu zewnętrznego źródła emisji, rtęć była w dalszym ciągu uwalniana z badanej próbki w ilości około 5-10% poziomu referencyjnego ($20,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Zmiany temperatury na linii z badanym sorbentem wywierały znaczny wpływ na stopień usuwania rtęci. Wyniki przedstawiono na Rysunku 52. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

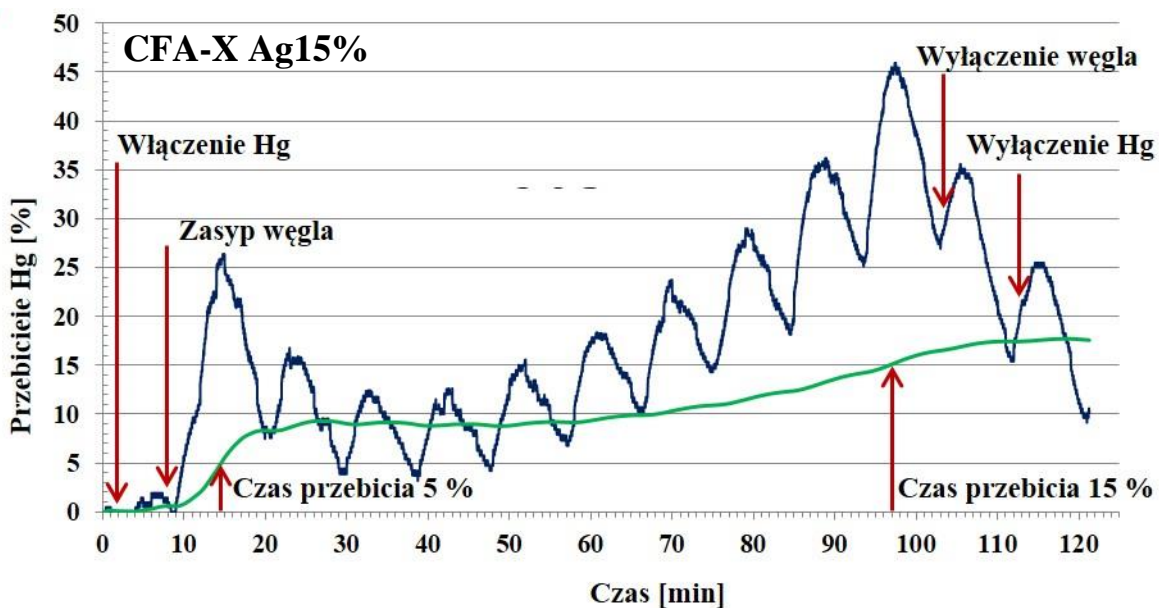
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = $0,50 \mu\text{g Hg}/\text{godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = $20,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po $24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - $107\text{-}123^\circ\text{C}$;
- nie było "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 52. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-A Ag15%.

Zeolit CFA-X Ag15% wykazał średnie usunięcie rtęci w okresie kontaktu ze spalinami na poziomie **81,7%**. W tym przypadku również wykazano negatywny wpływ pojawienia się w układzie pomiarowym spalin na stopień usuwania rtęci. Warto także wskazać na wysokie (odbiegające od reszty) stężenie rtęci w materiale wyjściowym równe 689,7 ppb. Wyniki zobrazowano na Rysunku 53. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

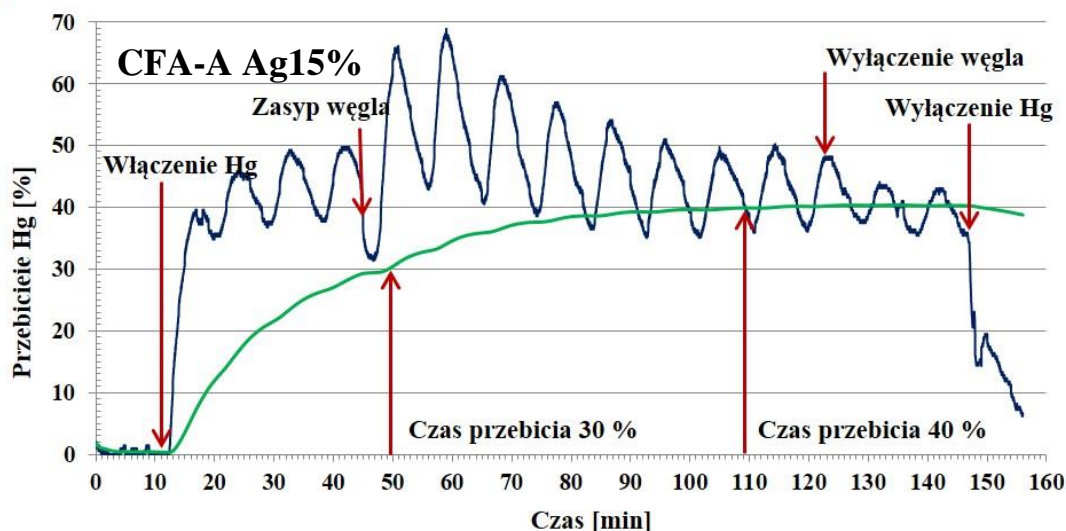
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = 0,48 $\mu\text{g Hg/godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = 20,2 $\mu\text{g/m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po 24 $\text{dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - 107-123°C;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 53. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-X Ag15%.

Próbka zeolitu **CFA-A Ag15%** uzyskała najniższy wynik efektywności usuwania rtęci wśród materiałów modyfikowanych azotanem srebra – **52,9%**. Po osiągnięciu 35% wag. stopnia przejścia przez złożę materiał wykazywał stabilność w dalszej części pomiaru. Warto wskazać, że ten materiał charakteryzował się minimalnym oddawaniem rtęci po wyłączeniu jej źródła w instalacji pomiarowej. Wyniki przedstawia Rysunek 54. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

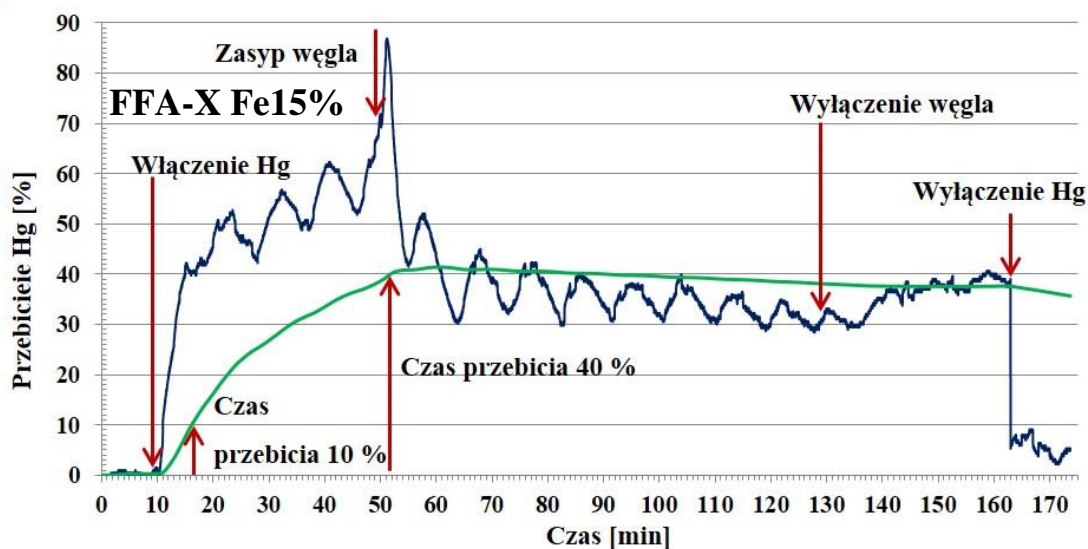
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = 0,48 $\mu\text{g Hg/godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = 20,0 $\mu\text{g/m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po 24 $\text{dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - 107-123°C;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 54. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-A Ag15%.

Materiał **FFA-X Fe15%** charakteryzował się stopniem usunięcia rtęci w trakcie eksperymentu na poziomie **61,9%**. Podczas badania zaobserwowano nietypowe zjawisko charakteryzujące ten sorbent – w trakcie testu zeolit FFA-X Fe15% wykazywał wyższą efektywność usuwania rtęci w środowisku spalin niż w ciepłych oparach (107-123°C). Wyniki przedstawia Rysunek 55. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

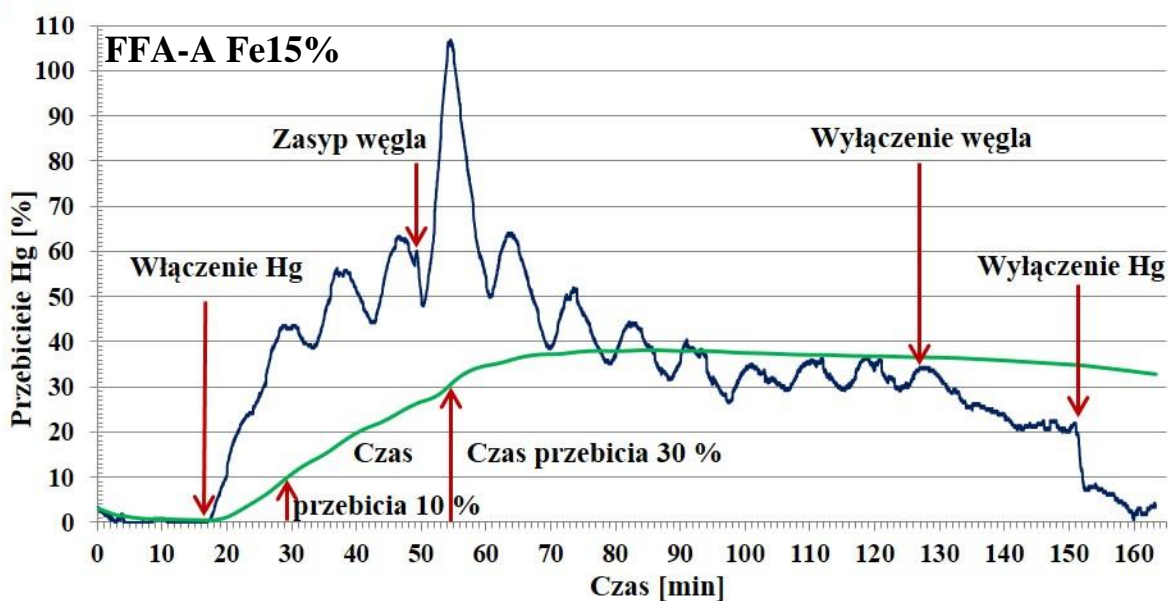
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = 0,47 $\mu\text{g Hg/godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = 19,7 $\mu\text{g/m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po 24 $\text{dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - 107-123°C;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 55. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-X Fe15%.

Zeolit **FFA-A Fe15%** wykazał stosunkowo niski stopień usuwania rtęci równy **56,1%**. Podobnie jak w przypadku próbki FFA-X Fe15% zaobserwowano wyższą wydajność zeolitu po dostarczeniu spalin do układu. Po wyłączeniu zewnętrznego źródła rtęci materiał uwalniał tylko znikome jej ilości. Wynik ukazuje Rysunek 56. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

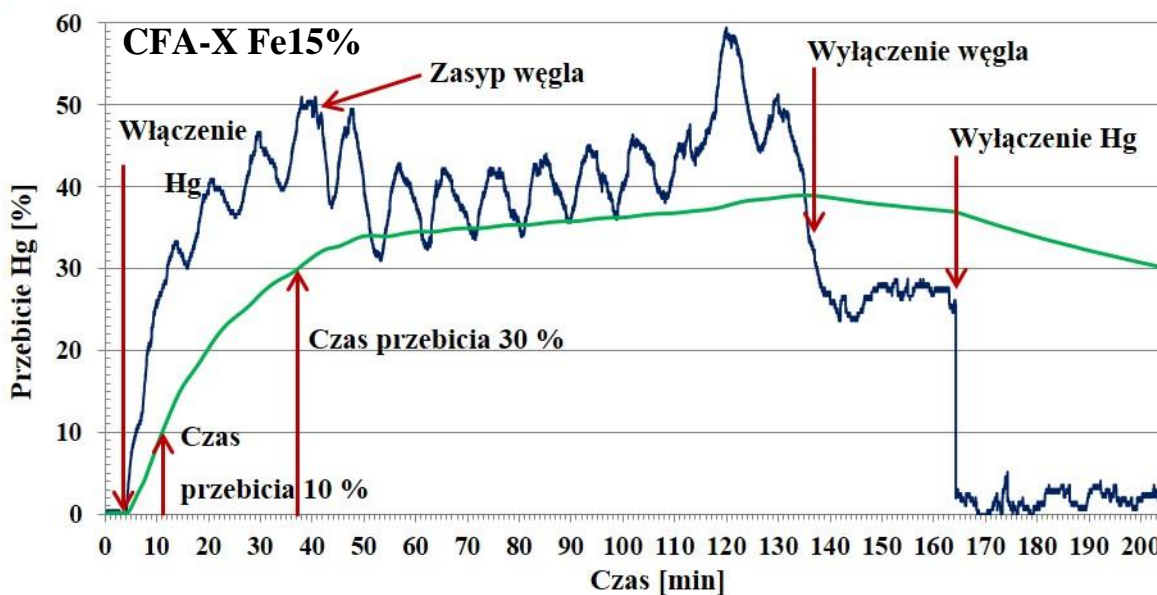
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = 0,49 $\mu\text{g Hg/godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = 20,5 $\mu\text{g/m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po 24 $\text{dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - 107-123°C;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 56. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-A Fe15%.

Próbka **CFA-X Fe15%** wykazała efektywność usuwania rtęci w okresie kontaktu sorbentu ze spalinami na poziomie **57,6%**. Relatywnie szybko nastąpiło przebiecie złoża do poziomu ok. 30%, a następnie działanie sorbentu ustabilizowało się po pojawieniu się w układzie pomiarowym spalin. Po wyłączeniu zewnętrznego źródła rtęci w instalacji pomiarowej w dalszym ciągu obserwowano jej uwalnianie z analizowanej próbki w ilości 2-3% stężenia referencyjnego ($20,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Wynik pokazany jest na Rysunku 57. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

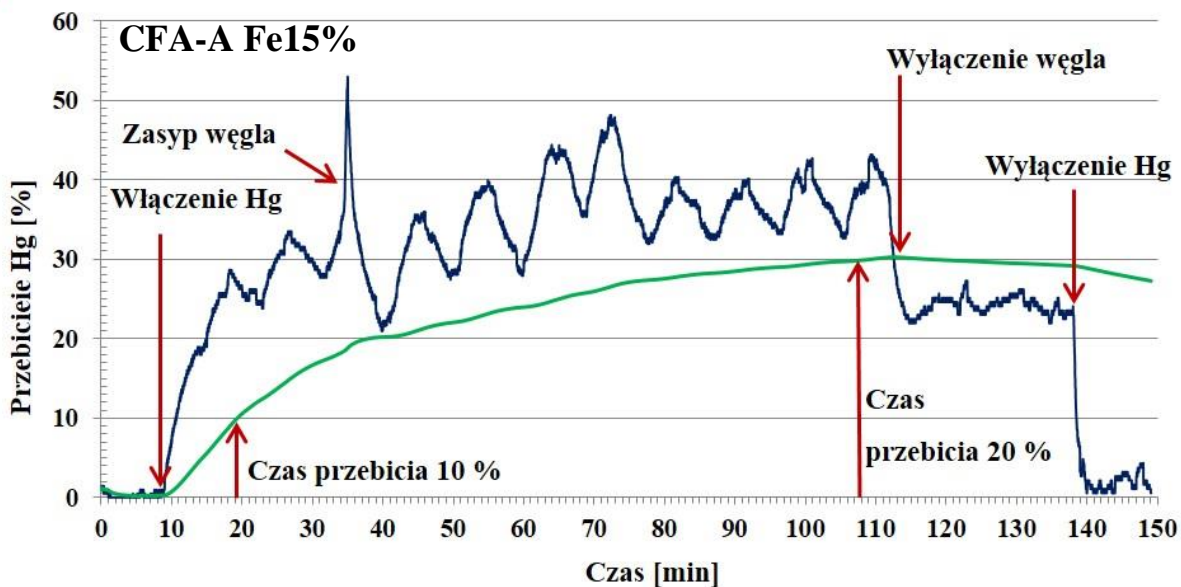
- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = $0,49 \mu\text{g Hg}/\text{godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = $20,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po $24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - $107\text{-}123^\circ\text{C}$;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożę.



Rysunek 57. Aktualny stopień przebiecia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożo (linia zielona) w materiale CFA-X Fe15%.

Materiał **CFA-A Fe15%** wykazał najwyższy stopień usuwania rtęci wśród próbek modyfikowanych azotanem żelaza, równy **64,0%**. Sorbent działał relatywnie stabilnie w czasie trwania eksperymentu, wykazując wyższą skuteczność w gorących oparach rtęci w stosunku do działania w środowisku wzbogaconym w spaliny. Po wyłączeniu zewnętrznego źródła Hg, materiał wykazywał nieznaczne uwalnianie rtęci na poziomie 2% stężenia z linii referencyjnej ($20,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Wynik przedstawia Rysunek 58. Warunki prowadzenia eksperymentu były następujące:

- średni ładunek referencyjny podczas eksperymentu = $0,49 \mu\text{g Hg}/\text{godzinę}$;
- średnie stężenie referencyjne Hg = $20,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- przepływ: 2 reaktory po $24 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$;
- temperatura - $107\text{-}123^\circ\text{C}$;
- brak "kondycjonowania spalin" przed podaniem na złożo.



Rysunek 58. Aktualny stopień przebicia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-A Fe15%.

Zbiorcze informacje z przeprowadzonego eksperymentu zestawiono w Tabeli 30.

Tabela 30. Wartości ładunku referencyjnego Hg^0 oraz czasy do przebicia złoża sorbentu.

Material	Średni ładunek referencyjny [$\mu g Hg^0/h$]	Średni ładunek referencyjny [$\mu g Hg^0/m^3$]	Czas przebicia [minuty]			
			5%	10%	15%	30%
FFA-X Ag15%	0,56	23,2	31	81	-	-
FFA-A Ag15%	0,50	20,9	52	73	106	-
CFA-X Ag15%	0,48	20,2	15	67	98	-
CFA-A Ag15%	0,48	20,0	16	18	23	49
FFA-X Fe15%	0,47	19,7	13	16	19	34
FFA-A Fe15%	0,49	20,5	24	29	36	54
CFA-X Fe15%	0,49	20,5	7	11	15	33
CFA-A Fe15%	0,49	20,5	15	19	27	109

9. Podsumowanie i wnioski

W ramach realizacji pracy dokonano przeglądu literatury przedmiotu oraz przeprowadzono eksperymenty laboratoryjne mające na celu wytworzenie modyfikowanych materiałów zeolitowych. Wykorzystując nowoczesne techniki analizy instrumentalnej dokonano charakterystyki materiałów wyjściowych, a także uzyskanych sorbentów. W toku pracy zbudowana została prototypowa aparatura SBPR-1, która służyła jako narzędzie do realizacji założonych celów i weryfikacji postawionych hipotez. Zwieńczeniem badań była analiza efektywności usuwania gazowych form rtęci na modyfikowanych materiałach zeolitowych z wykorzystaniem instalacji wytwarzającej środowisko spalin zbliżone do obserwowanego w elektrowniach konwencjonalnych.

Założone cele pracy zostały zrealizowane. Pierwszy cel pracy: „**Analiza wykorzystania popiołów lotnych jako substratów w syntezie zmodyfikowanych sorbentów o strukturze zeolitu, efektywnych pod kątem usuwania rtęci ze spalin**” został zrealizowany poprzez szczegółowe studium możliwości utylizacji popiołów lotnych klasy F i C jako głównych substratów w syntezie struktur zeolitowych typu FAU (zeolit X) i LTA (zeolit A), modyfikowanych zróżnicowanymi dawkami azotanów srebra lub żelaza (Rozdziały 8.1; 8.2 oraz 8.3). Sorbenty modyfikowane azotanem srebra wykazały wysoką zdolność do usuwania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego (argonu). Najwyższą efektywnością usuwania Hg^0 charakteryzowały się dwie próbki materiałów zeolitowych: **FFA-X Ag15%** oraz **FFA-X Ag7,5%**. Sorbenty modyfikowane azotanem żelaza w tym przypadku nie wykazały zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 (Rozdział 8.4). W przypadku testów usuwania gazowych form rtęci prowadzonych w środowisku spalin zarówno sorbenty modyfikowane azotanem srebra jak i żelaza wykazały zdolność do usuwania rtęci ze strumienia gazu nośnego. Najwyższą efektywnością usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin (87%) charakteryzował się zeolit **FFA-X Ag15%** (Rozdział 8.5). Jednakże próbka ta cechowała się także znaczącym uwalnianiem zasorbowanej rtęci po wyłączeniu zewnętrznego źródła Hg, co wskazywało na nietrwałe wiązanie tego pierwiastka z sorbentem. Próbka **CFA-X Ag15%** uzyskała nieco niższą, równą 81,7%, efektywność usuwania gazowych form rtęci, ale ze względu na znikomą reemisję po wyłączeniu zewnętrznego źródła Hg wykazała najwyższą wartość rzeczywistej masy rtęci zatrzymanej w swojej strukturze – było to 509,7 ng Hg/g.

Drugi cel pracy: „**Opracowanie nowej receptury dwustopniowej syntezy zeolitów z popiołów lotnych oraz ich modyfikacji w celu zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych**”

względem Hg^0 ” został osiągnięty poprzez szereg eksperymentów i manipulacji zmiennymi procesy syntezy materiałów zeolitowych. W rezultacie opracowano nową, dwustopniową metodę syntezy (fuzja termiczna + synteza hydrotermalna) materiałów zeolitowych typu FAU (zeolit X) i LTA (zeolit A) wzbogaconą o etap modyfikacji sorbentów, mający miejsce w trakcie krystalizacji. Uzyskane fazy charakteryzowały się wysoką czystością oraz dużym stopniem krystaliczności (Rozdział 7.5.).

Trzeci cel pracy: „**Określenie efektywności wychwytywania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu przez wytworzone sorbenty z wykorzystaniem zbudowanej do tego celu prototypowej instalacji**” został osiągnięty poprzez zaprojektowanie, budowę oraz szereg modyfikacji usprawniających stabilne działanie prototypowej instalacji SBPR-1, pozwalając uzyskać wiarygodne pomiary (Rozdział 7.6). Efektywność usuwania Hg^0 sorbentów wytworzonych w ramach pracy doktorskiej została określona na podstawie ciągu eksperymentów sorpcji wykonanych z użyciem SBPR-1 (Rozdział 8.4).

Czwarty cel pracy: „**Określenie efektywności wychwytywania gazowych form rtęci przez wybrane sorbenty na podstawie testów w środowisku gazów spalinowych**” został zrealizowany poprzez wytypowanie, przetestowanie i opisanie efektywności części sorbentów pod kątem usuwania rtęci z gazu nośnego wzbogaconego spalinami (Rozdział 8.5). Testy prowadzone w środowisku gazów spalinowych pozwoliły uzyskać wiedzę w zakresie potencjalnego, komercyjnego zastosowania opracowanych sorbentów.

Postawione w pracy **hipotezy badawcze** zostały częściowo potwierdzone. Pierwsza hipoteza była sformułowana następująco: „**Popioły lotne klasy F i C mogą być substratem w syntezie zeolitów X i A o odpowiednim poziomie czystości i krystaliczności, posiadających wysoki potencjał aplikacyjny w przemyśle i ochronie środowiska jako substytut komercyjnie dostępnych odpowiedników**”. Hipoteza ta została potwierdzona. W toku prowadzonych badań udowodniono, że analizowane popioły lotne klasy F i C mogą być z powodzeniem wykorzystywane w syntezach zeolitów typu FAU (zeolit X) i LTA (zeolit A), o wysokim stopniu czystości oraz krystaliczności (Rozdział 8.1 oraz 8.2). Uzyskane zeolity, aktywowane azotanem srebra, wykazały wysokie zdolności sorpcyjne względem rtęci elementarnej (Hg^0) usuwanej ze strumienia gazu obojętnego (Rozdział 8.4). Z kolei zeolity aktywowane zarówno azotanem srebra, jak i żelaza uzyskały perspektywiczne wyniki w eksperymentach usuwania rtęci z gazu nośnego wzbogaconego spalinami (Rozdział 8.5). Uzyskane wyniki pozwalają sądzić, że wytworzone materiały posiadają potencjał do aplikacji w technologiach oczyszczania spalin.

Drugą hipotezę badawczą postawiono następująco: „Efektywność usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego przez otrzymane sorbenty zeolitowe zależy od:

- a) klasy popiołu lotnego (F lub C) zastosowanego jako materiał wyjściowy;
- b) struktury otrzymanego zeolitu (X lub A);
- c) rodzaju i ilości odczynnika aktywującego strukturę zeolitową”

W toku prowadzonych badań wykazano różnice w efektywności usuwania Hg^0 ze strumienia gazu nośnego, w zależności od:

- a) klasy popiołu lotnego (F/C) stosowanego jako substrat.

Zeolity otrzymywane z popiołu lotnego klasy F, charakteryzowały się generalnie wyższą zdolnością sorpcyjną względem Hg^0 usuwanej ze strumienia gazu obojętnego (Rozdział 8.4).

- b) uzyskanej struktury zeolitu (X/A).

W przypadku zeolitów uzyskanych z popiołu lotnego klasy F, aktywowanych azotanem srebra i stosowanych do usuwania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego, zeolity X uzyskały znacznie wyższą efektywność usuwania Hg^0 w porównaniu do zeolitów A. Zeolity X i A otrzymane z popiołu lotnego klasy F i aktywowane żelazem, nie wykazywały zdolności sorpcyjnej względem Hg^0 (Rozdział 8.4).

W przypadku analogicznych zeolitów X i A uzyskanych z popiołu lotnego klasy C i aktywowanych azotanem srebra, różnice w efektywności usuwania Hg^0 są widoczne, ale nie wykazują trendów wskazujących na lepsze predyspozycje konkretnej struktury. Nie widać także wyraźniej zależności pomiędzy rzeczywistą masą rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu pomiarowego ($\bar{S}r. RM Hg^0 U_c [\mu g]$) a ilością użytej substancji aktywującej. Pozwala to wnioskować, że modyfikacja zeolitów już przy użyciu najmniejszej dawki substancji aktywującej w postaci $AgNO_3$ nadaje zeolitom wysoką zdolność do sorbowania Hg^0 . Zeolity X i A otrzymane z popiołu lotnego klasy C i aktywowane żelazem, nie wykazywały zdolności do usuwania Hg^0 (Rozdział 8.4).

- c) Rodzaju i ilości substancji aktywującej strukturę zeolitową.

W trakcie badań wykazano, że tylko formy aktywowane azotanem srebra posiadały zdolność do usuwania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego, jednakże nie zaobserwowano jednoznacznej korelacji pomiędzy efektywnością usuwania rtęci a ilością substancji aktywującej. Tak jak wspomniano powyżej, można jednak wnioskować, że nawet najniższa stosowana do aktywacji

zeolitów dawka azotanu srebra (1% wag.) skutecznie nadaje zeolitom wysoką zdolność do usuwania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego (Rozdział 8.4).

Trzecia hipoteza badawcza brzmiała następująco: „**Zmodyfikowane sorbenty, osiągające wysoką efektywność usuwania rtęci elementarnej w neutralnym strumieniu gazu, posiadają niższą efektywność w środowisku spalin**”. Ta hipoteza została potwierdzona tylko częściowo. Zeolity X i A uzyskane z popiołów lotnych klasy F i C aktywowane azotanem srebra wykazały zdolności sorpcyjne zarówno względem Hg^0 usuwanej z gazu obojętnego jak i gazowych form rtęci usuwanych z gazu nośnego wzbogaconego w spaliny. W przypadku zeolitów X i A uzyskanych z popiołów lotnych klasy F i C aktywowanych azotanem żelaza, tylko w przypadku testów w środowisku spalin stwierdzono ich zdolność sorpcyjną względem gazowych form rtęci. Podczas testów usuwania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu formy zeolitów aktywowane azotanem żelaza, nie wykazały żadnych interakcji z rtęcią. Można to wynikać ze znacznej różnicy temperatury prowadzenia procesu usuwania Hg^0 /gazowych form rtęci i faktu, iż w niskich temperaturach dominują procesy sorpcji fizycznej, a w wysokich sorpcji chemicznej – granica między tymi rodzajami sorpcji przebiega w okolicy $110^{\circ}C$ (Stasicka i Aachmatowicz, 2005). Wysoka temperatura może aktywować powstawanie nowych wiązań chemicznych. Rtęć elementarna była usuwana ze strumienia argonu w temperaturze około $24^{\circ}C$, z kolei gazowe formy rtęci w strumieniu spalin były usuwane w zakresie temperatury między $107-123^{\circ}C$.

Przeprowadzona w ramach pracy doktorskiej dogłębna analiza materiałów wyjściowych (Rozdział 8.1.) oraz produktów syntez (Rozdział 8.2. i 8.3.) przyczynia się do rozwinięcia wiedzy w zakresie fizykochemicznych właściwości popiołów lotnych, a także struktur zeolitowych typu FAU i LTA. W ramach pracy doktorskiej opracowano i zastosowano nowatorską metodę dwustopniowej syntezy zeolitów X i A, pozwalającą na równoczesną (z syntezą) aktywację struktur zeolitowych w celu nadania im zdolności sorpcyjnych względem rtęci (Rozdział 7.1.). Drugim ważnym elementem innowacyjności w pracy było zaprojektowanie i budowa prototypowej instalacji SBPR-1, służącej do badania skuteczności usuwania Hg^0 ze strumienia gazu obojętnego przez sorbenty stałe. Na podkreślenie zasługuje stworzenie nowatorskiego systemu generacji i stabilizacji par rtęci elementarnej (Rozdział 7.6.). Wyniki testów opisane w Rozdziale 8.4. oraz 8.5. wnoszą wkład do rozwoju wiedzy w zakresie sorbentów, mających potencjał do interakcji z rtęcią elementarną oraz jej specjacjami występującymi w gazach spalinowych.

Zrealizowanie założonych w pracy doktorskiej celów oraz dowiedzenie hipotez pozwoliło na wyciągnięcie następujących wniosków:

- 1) Opracowana metoda syntezy wraz z aktywacją pozwala uzyskać zeolity X (typ FAU) oraz A (typ LTA) o wysokim stopniu czystości i krystaliczności, wykorzystując popioły lotne klasy F i C jako główne substraty. Równoczesna synteza i aktywacja zeolitów pozwalają uniknąć dodatkowego etapu ich modyfikacji, wpływając na oszczędność czasu i mediów.
- 2) Zdolności sorpcyjne badanych materiałów zależały zarówno od:
 - klasy wyjściowego popiołu lotnego (F lub C);
 - syntezywanej struktury zeolitowej (FAU lub LTA);
 - rodzaju substancji aktywującej tj. AgNO_3 lub $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.
- 3) Sorbenty otrzymywane z popiołu lotnego klasy F posiadały wyższe zdolności sorpcyjne względem Hg^0 w porównaniu do ich analogów uzyskanych z popiołu lotnego klasy C. Wynika to z wyższej zawartości amorficznego szkliwa glinokrzemianowego w popiele lotnych klasy F. Szkliwo łatwiej ulega rozpuszczaniu w alkalicznym środowisku syntezy, efektywniej dostarczając krzemu i glinu – głównych pierwiastków budujących PBU (tetraedry TO_4) tworzące zeolity. Popiół lotny klasy C charakteryzuje się zdecydowanie bardziej zróżnicowanym składem chemicznym. Zastosowanie go jako głównego substratu powoduje obniżenie efektywności syntezy zeolitów (w porównaniu do efektywności syntez zeolitów z wykorzystaniem popiołu lotnego klasy F).
- 4) Aktywacja azotanem żelaza nie nadała zeolitom zdolności sorpcyjnych względem Hg^0 w obojętnym strumieniu gazu, była jednak skuteczna w przypadku usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin. Prawdopodobnie wynika to ze znacznej różnicy temperatury prowadzenia procesów usuwania rtęci, gdyż w niskich temperaturach dominują procesy sorpcji fizycznej, a w wysokich, sorpcji chemicznej – granica między tymi rodzajami sorpcji przebiega w okolicy 110°C .
- 5) Aktywacja azotanem srebra nadała zeolitom zdolność sorpcyjną zarówno względem Hg^0 w obojętnym strumieniu gazu jak i w przypadku usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin. Mechanizmem odpowiedzialnym za wiązanie rtęci jest prawdopodobnie amalgamacja.

- 6) Wartości \bar{r} , $RM\ Hg^0\ U_c$ [μg] (rzeczywista masa rtęci usuniętej w trakcie 1 cyklu pomiarowego), a także $M\ Hg^0\ U_{1g\ 150\text{minut}}$ [$\mu\text{g/g}$] (masa rtęci usuniętej przez hipotetyczny 1g sorbentu w czasie 15 cykli pomiarowych) dla próbek modyfikowanych azotanem srebra były relatywnie stabilne i zbliżone do siebie. Pozwala to wnioskować, że modyfikacja zeolitów X i A nawet przy użyciu najmniejszej stosowanej dawki azotanu srebra (1% wag.) pozwoliła na skuteczne wprowadzenie srebra do struktur zeolitowych i nadała im wysoką zdolność usuwania Hg^0 z obojętnego strumienia gazu.
- 7) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy F, aktywowany pośrednią (FFA-X Ag7,5%) i największą (FFA-X Ag15%) dawką azotanu srebra, uzyskał najwyższą wartość rzeczywistej masy usuniętej rtęci elementarnej. Badanie przeprowadzono na instalacji SBPR-1.
- 8) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy F, aktywowany największą dawką azotanu srebra (FFA-X Ag15%) uzyskał najwyższą efektywność usuwania gazowych form rtęci w środowisku spalin.
- 9) Spośród badanych próbek zeolit X (typu FAU) uzyskany z popiołu lotnego klasy C, aktywowany największą dawką azotanu srebra (CFA-X Ag15%) charakteryzował się najwyższą wartością rzeczywistej masy usuniętych gazowych form rtęci.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że otrzymane zeolity mogłyby być rozważane pod kątem komercyjnego zastosowania w technologiach oczyszczania spalin z gazowych form rtęci.

Literatura:

- Adamczuk, A., Kołodyńska, D. (2015). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chem. Eng. J.* 274, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.088>
- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 327–363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- Ahmed, M.J., Theydan, S.K. (2012). Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder Technol.* 229, 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.06.043>
- AMAP (2009). AMAP Assessment 2009: Human Health in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), P.O. Box 8100 Dep, N-0032 Oslo, Norway (www.amap.no), Oslo.
- American Concrete Institute (2003). Use of Fly Ash in Concrete. ACI Committee 232 report, ACI 232.2R-03. Farmington Hills., American Concrete Institute.
- Argauer, R.J., Landolt, G.R. (1969). United States Patent Office CRYSTALLINE ZEOLITE ZSM-5 AND METHOD OF PREPARING THE SAME. United States Patent office.
- ASTM International (2015). ASTM C618 - 19. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
- Baçauoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon N. Y.* 39, 425–432. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00135-4)
- Baerlocher, C., McCusker, L.B., Olson, D.H. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types, Atlas of Zeolite Framework Types. <https://doi.org/10.1016/B978-044453064-6/50287-5>
- Bandura, L., Franus, M., Józefaciuk, G., Franus, W. (2015). Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup. *Fuel* 147, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.067>
- Bandura, L., Panek, R., Rotko, M., Franus, W. (2016). Synthetic zeolites from fly ash for an effective trapping of BTX in gas stream. *Microporous Mesoporous Mater.* 223, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.032>

- Barrer, R.M. (1978). *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press. Acad. Press 497.
- Bielecki, A. (2002). *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN.
- Bielecka, A., Kulczycka, J. (2020). Coal Combustion Products Management toward a Circular Economy—A Case Study of the Coal Power Plant Sector in Poland. *Energies* 13, 3603. <https://doi.org/10.3390/en13143603>
- Boszke, L., Kowalski, A., Astel, A., Barański, A., Gworek, B., Siepak, J. (2008). Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area. *Environ. Geol.* 55, 1075–1087. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1056-4>
- Boycheva, S., Zgureva, D., Shoumkova, A. (2014). Recycling of Lignite Coal Fly Ash by its Conversion into Zeolites. *Coal Combust. Gasif. Prod.* 6, 1–8. <https://doi.org/10.4177/CCGP-D-14-00008.1>
- BP Report (2019). *BP statistical review of world energy 2019*. 68th Edition.
- Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley Sons Inc.
- Bromberg, L., Diao, Y., Wu, H., Speakman, S.A., Hatton, A. (2012). Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. *Chem. Mater.* 24, 1664–1675. <https://doi.org/10.1021/cm2034382>
- Brown, T.D., Smith, D.N., Richard, A.H.J., William, J., Brown, T.D., Smith, D.N., Jr, R.A.H., William, J., Brown, T.D., Smith, D.N., Hargis, R.A., Dowd, W.J.O. (1999). Mercury Measurement and Its Control : What We Know , Have Learned , and Need to Further Investigate. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2247, 628–640. <https://doi.org/10.1080/10473289.1999.10463841>
- Burmistrz, P., Bytnar, K., Kogut, K., Rychcik, P., Stelmach, S. (2008). Wiarygodność wyników badań węgla kamiennego. *Gospod. Surowcami Miner.* 24, 33–48.
- Burmistrz, P., Czepirski, L., Kogut, K., Strugała, A. (2014). Removing mercury from flue gases. A demo plant based on injecting dusty sorbents. *Chem. Ind.* 12, 2014–2019.
- Cao, T., Zhou, Z., Chen, Q., Li, Z., Xu, S., Wang, J., Xu, M., Bisson, T., Xu, Z. (2017). Magnetically responsive catalytic sorbent for removal of Hg⁰ and NO. *Fuel Process.*

- Technol. 160, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.022>
- Castoldi, A.F., Johansson, C., Onishchenko, N., Coccini, T., Roda, E., Vahter, M., Ceccatelli, S., Manzo, L. (2008). Human developmental neurotoxicity of methylmercury: Impact of variables and risk modifiers. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 51, 201–214. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.01.016>
- Čejka, J., Morris, R., Serrano, D. (2016). Catalysis on Zeolites. *Catal. Sci. Technol.* 6, 2465–2466.
- Central Statistical Office (2020). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Central Statistical Office (2019). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Central Statistical Office (2018). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Central Statistical Office (2017). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Central Statistical Office (2016). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Central Statistical Office (2015). Statistical Yearbook of the Republic of Poland.
- Chałupnik, S., Franus, W., Wysocka, M., Gzyl, G. (2013). Application of zeolites for radium removal from mine water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 7900–7906. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1877-5>
- Chang, R. (2015). The Electric Power Research Institute's Program to Control Mercury Emissions from Coal-Fired Power Plants, w: Granite, E.J., Pennline, H.W., Senior, C. (Red.), *Mercury Control for Coal-Derived Gas Streams*, Wiley-VCH, Weinheim, ss. 205–222.
- Chemical Structure (2020a). <https://chemicalstructure.net/portfolio/faujasite/>. URL <https://chemicalstructure.net/portfolio/faujasite/> (udostępniono 7 lipiec 2020).
- Chemical Structure (2020b). <https://chemicalstructure.net/portfolio/linde-type-a/>. URL <https://chemicalstructure.net/portfolio/linde-type-a/> (udostępniono 7 lipiec 2020).
- Chen, D., Zhao, S., Qu, Z., Yan, N. (2018). Cu-BTC as a novel material for elemental mercury removal from sintering gas. *Fuel* 217, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.086>
- Chen, J., Li, C., Li, S., Lu, P., Gao, L., Du, X., Yi, Y. (2018). Simultaneous removal of HCHO and elemental mercury from flue gas over Co-Ce oxides supported on activated coke impregnated by sulfuric acid. *Chem. Eng. J.* 338, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.043>

- Colella, C., Gualtieri, A.F. (2007). Cronstedt's zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.056>
- Costa, R.D., Cossich, E.S., Tavares, C.R.G. (2008). Influence of the temperature, volume and type of solution in the mercury vaporization of dental amalgam residue. *Sci. Total Environ.* 407, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.013>
- Crespo-López, M.E., Lima de Sá, A., Herculano, A.M., Rodríguez Burbano, R., Martins do Nascimento, J.L. (2007). Methylmercury genotoxicity: A novel effect in human cell lines of the central nervous system. *Environ. Int.* 33, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.08.005>
- Czarna-Juszkiewicz, D., Kunecki, P., Panek, R., Madej, J., Wdowin, M. (2020). Impact of fly ash fractionation on the zeolitization process. *Materials (Basel)*. 13, 1035. <https://doi.org/10.3390/ma13051035>
- Dastoor, A.P., Larocque, Y. (2004). Global circulation of atmospheric mercury: A modelling study. *Atmos. Environ.* 38, 147–161. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.08.037>
- Demiral, H., Demiral, I., Tümsük, F., Karabacakoglu, B. (2008). Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. *Surf. Interface Anal.* 40, 616–619. <https://doi.org/10.1002/sia.2631>
- DeVito, S., Brooks, W. (1992). Mercury. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Dz. U. 2020 poz. 10 (2020). Rozporządzenie Ministra Klimatu w sprawie katalogu odpadów z dnia 2 stycznia 2020r. 1–48.
- Dz.U. 2013 poz.21 (2016). USTAWA z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. Poland.
- Dz.U.2009/105 Poz.873 (2009). ROZPORZĄDZENIE MINISTRA PRACY I POLITYKI SPOŁECZNEJ z dnia 16 czerwca 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.
- Ekoenergia.pl (2020). Biomasa - cena, wartość opałowa, rodzaje. instalacjebudowlane.pl. URL <https://www.instalacjebudowlane.pl/> (udostępniono 13 kwiecień 2021).
- Eldien, I.M., Al-Sarawy, A.A., El-Halwany, M.M., El-Msaly, F.R. (2016). Kinetics and Thermodynamics Evaluation of Activated Carbon Derived from Peanuts Shell as a Sorbent Material. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 07, 1–7. <https://doi.org/10.4172/2157->

7048.1000267

- Eroglu, N., Emekci, M., Athanassiou, C.G. (2017). Applications of natural zeolites on agriculture and food production. *J. Sci. Food Agric.* 97, 3487–3499. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8312>
- Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. (2008). Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *J. Hazard. Mater.* 153, 418–425. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.071>
- European Coal Combustion Products Association (2016). ECOBA. CCPs Production. ECOBA Statistics 2016. URL <http://www.ecoba.com/ecobaccpprod.html> (udostępniono 31 marzec 2021).
- European Council (2010). Directive 2010/75/EU Industrial Emissions. *Off. J. Eur. Union* L334, 17–119. https://doi.org/10.3000/17252555.L_2010.334.eng
- Fan, X., Li, C., Zeng, G., Gao, Z., Chen, L., Zhang, W., Gao, H. (2010). Removal of gas-phase element mercury by activated carbon fiber impregnated with CeO₂. *Energy and Fuels* 24, 4250–4254. <https://doi.org/10.1021/ef100377f>
- Fiałkowski, M., Grzeszczak, P., Nowakowski, R., Hołyst, R. (2004). Absorption of Mercury in Gold Films and Its Further Desorption: Quantitative Morphological Study of the Surface Patterns. *J. Phys. Chem. B* 108, 5026–5030. <https://doi.org/10.1021/jp0365413>
- Franus, M., Wdowin, M., Bandura, L., Franus, W. (2015). Removal of environmental pollutions using zeolites from fly ash: A review. *Fresenius Environ. Bull.* 24, 854–866.
- Franus, W. (2012a). Zastosowanie zeolitów wytworzonych z popiołów lotnych do usuwania zanieczyszczeń z wody i ścieków. Tom 102 z Monografie - Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska. Komitet Inżynierii Środowiska PAN.
- Franus, W. (2012b). Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash. *Polish J. Environ. Stud.* 21, 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.012>
- Franus, W., Wdowin, M. (2010). Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Gospod. Surowcami Miner. / Miner. Resour. Manag.* 26, 133–148.
- Fruijtjer-Pölloth, C. (2009). The safety of synthetic zeolites used in detergents. *Arch. Toxicol.* 83, 23–35. <https://doi.org/10.1007/s00204-008-0327-5>
- Fu, X., Feng, X., Sommar, J., Wang, S. (2012). A review of studies on atmospheric mercury in

- China. Sci. Total Environ. 421–422, 73–81.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.089>
- Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* (80-.). 341.
<https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Galbreath, K.C., Zygarlicke, C.J., Tibbetts, J.E., Schulz, R.L., Dunham, G.E. (2005). Effects of NO_x, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃, and HCl on mercury transformations in a 7-kW coal combustion system. *Fuel Process. Technol.* 86, 429–448. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.03.003>
- Gale, T.K., Lani, B.W., Offen, G.R. (2008). Mechanisms governing the fate of mercury in coal-fired power systems. *Fuel Process. Technol.* 89, 139–151.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.08.004>
- Galos, K., Uliasz-Bocheńczyk, A. (2005). Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce. *Gospod. Surowcami Miner.* 21, 23–42.
- Gao, Y., Zhang, Z., Wu, J., Duan, L., Umar, A., Sun, L., Guo, Z., Wang, Q. (2013). A critical review on the heterogeneous catalytic oxidation of elemental mercury in flue gases. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10813–10823. <https://doi.org/10.1021/es402495h>
- Globe Newswire (2019). Fly Ash Market Size, Share, Demand By Type (Type F, Type C), Application (Cement & Concrete, Bricks & Blocks, Road Construction, Agriculture, Other (Decorative glass)) By Region Forecasts To 2027. New York.
- Grand View Research (2018). Zeolite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application (Catalysts, Detergent Builders), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2012 - 2022.
- Grosso, J. (2017). An introduction to the nature of coal, Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100945-1.00001-0>
- Grzeszczyk, S., Lipowski, G. (2002). Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów. Oficyna Wydawnicza PO. *Studia i Monografie - Politechnika Opolska*,.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A. (2007). Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* 98, 1513–1521.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.027>

- Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Weisberg, P.J. (2008). An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Appl. Geochemistry* 23, 482–493. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.010>
- Hachiya, N. (2006). The history and the present of Minamata disease - Entering the second half a century. *Japan Med. Assoc. J.* 49, 112–118.
- Hall, B., Schager, P., Lindqvist, O. (1991). Chemical-Reactions of Mercury in Combustion Flue-Gases. *Water Air Soil Pollut.* 56, 3–14. <https://doi.org/10.1007/bf00342256>
- Handke, M. (2008). *Krystalochemia Krzemianów*.
- Harris, D., Heidrich, C., Feuerborn, J. (2019). Global Aspects on Coal Combustion Products. *CoalTrans Conferences*. <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products>. URL <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products> (udostępniono 1 wrzesień 2020).
- International Zeolite Association. Structure Commission (2020). Database of Zeolite Structures. Zeolite Framework Types. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php. URL https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php (udostępniono 31 sierpień 2020).
- IZA-SC (2017). Zeolite Framework Types. Database of Zeolite Structures. URL https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php (udostępniono 12 kwiecień 2021).
- Izquierdo, M., Querol, X. (2012). Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview. *Int. J. Coal Geol.* 94, 54–66.
- Jambhulkar, H.P., Shaikh, S.M.S., Kumar, M.S. (2018). Fly ash toxicity, emerging issues and possible implications for its exploitation in agriculture; Indian scenario: A review. *Chemosphere* 213, 333–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.045>
- Jastrząb, K. (2018). Database for content of mercury in Polish brown coal. *E3S Web Conf.* 28. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801017>
- Joughehdousta, S., Manafib, S. (2008). Application of Zeolite in Biomedical Engineering: A Review. *Iran Int. Zeolite Conf.* 235–250.
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2004). Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste. *Carbon N. Y.* 42, 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.089>

- Karge, H. ., Weitkamp, J. (2002). *Molecular Sieves. Science and technology. Post-Synthesis Modification I*. Springer.
- Kemp, K.C., Baek, S.B., Lee, W.G., Meyyappan, M., Kim, K.S. (2015). Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage. *Nanotechnology* 26. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/385602>
- Khadiran, T., Hussein, M.Z., Zainal, Z., Rusli, R. (2015). Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material. *Energy* 82, 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.057>
- Klojzy-Kaczmarczyk, B. (2003). *Zastosowanie odpadów energetycznych w ograniczeniu transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych*. Wydawnictwo IGSMiE PAN – Kraków, Studia, Rozprawy, Monografie. IGSMiE PAN, Kraków.
- Klojzy-Kaczmarczyk, B. (2000). *Ograniczenie transportu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów górniczych poprzez ich dzoszczelnianie odpadami energetycznymi*. Praca doktorska, Archiwum ZHiOW AGH Kraków.
- KOBiZE (2019). *Krajowy bilans emisji pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2015-2017 w układzie klasyfikacji SNAP Raport syntetyczny*, [Www.Kobize.Pl](http://www.Kobize.Pl).
- KOBiZE, IOŚ-PIB (2020). *Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990 - 2018*. Warsaw.
- Kolker, A., Panov, B.S., Panov, Y.B., Landa, E.R., Conko, K.M., Korchemagin, V.A., Shendrik, T., McCord, J.D. (2009). Mercury and trace element contents of Donbas coals and associated mine water in the vicinity of Donetsk, Ukraine. *Int. J. Coal Geol.* 79, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.06.003>
- Koneczna, R., Żmuda, R., Lelek, Ł., Wdowin, M. (2020). Economic profitability analysis of the use of zeolite sorbents in mercury removal technologies. *Polityka Energ.* 23, 103–118. <https://doi.org/10.33223/epj/118947>
- Krishnan, S. V, Gullett, B.K., Jozewicz, W. (1997). Mercury Control in Municipal Waste Combustators and Coal-fired Utilities. *Environ. Prog.* 16, 47–53. <https://doi.org/10.1002/9783527658787>
- Kruger, R.A. (2017). Part Two. Utilization of coal combustion products, w: *Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation*, ss. 99–118.

- Kumar, A., Jena, H.M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results Phys.* 6, 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>
- Kunecki, P., Czarna-Juszkiewicz, D., Wdowin, M. (2021). Analysis of solid sorbents for control and removal processes for elemental mercury from gas streams: a review. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 8, 23–46. <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00336-x>
- Kunecki, P., Panek, R., Wdowin, M., Franus, W. (2017). Synthesis of faujasite (FAU) and tschernichite (LTA) type zeolites as a potential direction of the development of lime Class C fly ash. *Int. J. Miner. Process.* 166. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.07.007>
- Lavoie, R., Jardine, T.D., Chumchal, M.M., Kidd, K., Campbell, L.M. (2013). Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47, 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>
- Lazarus, A. (2018). Jump in toxic mercury emissions from German and Polish coal. *European Environmental Bureau*. URL <https://meta.eeb.org/2018/05/30/jump-in-toxic-mercury-emissions-from-german-and-polish-coal/> (udostępniono 12 kwiecień 2021).
- Le Van, K., Luong Thi, T.T. (2014). Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.05.012>
- Lecomte, T., Ferrería de laFuente, J.F., Neuwahl, F., Canova, M., Pinasseau, A., Jankov, I., Brinkmann, T., Roudier, S., Sancho, L.D. (2017). BAT Reference Document for Large Combustion Plants. *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*.
- Lide, D.R. (2005). *Handbook of Chemistry and Physics*, 86th Edition, Boca Raton, Taylor & Francis. Boca Raton.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C. (2007). A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* 36, 19–32. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)36\[19:ASOPAU\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)36[19:ASOPAU]2.0.CO;2)
- Liu, Z., Yang, W., Xu, W., Liu, Y. (2018). Removal of elemental mercury by bio-chars derived from seaweed impregnated with potassium iodine. *Chem. Eng. J.* 339, 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.148>

- Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* 39, 92–96.
- Lopez-Anton, M.A., Yuan, Y., Perry, R., Maroto-Valer, M.M. (2010). Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption. *Fuel* 89, 629–634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.034>
- López, F.A., Centeno, T.A., Rodríguez, O., Alguacil, F.J. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 63, 534–544. <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.763870>
- Lorenz, U. (2005). Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania. *Mater. Szk. Eksploat. Pod. Symp. i Konf.* 1–12.
- Lorenz, U. (1999). Metoda oceny wartości węgla kamiennego energetycznego uwzględniająca skutki jego spalania dla środowiska przyrodniczego. Wydawnictwo IGSMiE PAN – Kraków, Studia, Rozprawy, Monografie. Kraków.
- Łoś, A. (2015). Specjacja rtęci w spalinach emitowanych w procesach spalania węgla energetycznych. Akademia Górniczo - Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.
- Lu, W., Wei, Z., Gu, Z.Y., Liu, T.F., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle, T., Bosch, M., Zhou, H.C. (2014). Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/c4cs00003j>
- Macherzyński, M. (2018). Redukcja emisji rtęci do środowiska – wybrane problemy w świetle badań laboratoryjnych i przemysłowych. Wydawnictwa AGH, seria Rozprawy - monografie nr 330. Wydawnictwa AGH, seria Rozprawy - monografie nr 330., Kraków.
- MacKay, R., MacKay, K., Henderson, W. (2002). *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 6th edition. CRC Press., 6th Editio. ed.
- Madsen, K. (2012). Mercury oxidation over selective catalytic reduction (SCR) catalysts. Haldor Topsoe.
- Mahaffey, K.R., Sunderland, E.M., Chan, H.M., Choi, A.L., Grandjean, P., Mariën, K., Oken, E., Sakamoto, M., Schoeny, R., Weihe, P., Yan, C., Yasutake, A. (2012). Balancing the benefits of n-3 polyunsaturated fatty acids and the risks of methylmercury exposure from fish consumption. *Nutr. Rev.* 69, 493–508. <https://doi.org/10.1111/j.1753->

- Manoharan, V., Yunusa, I.A.M., Loganathan, P., Lawrie, R., Skilbeck, C.G., Burchett, M.D., Murray, B.R., Eamus, D. (2010). Assessments of Class F fly ashes for amelioration of soil acidity and their influence on growth and uptake of Mo and Se by canola. *Fuel* 89, 3498–3504. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.028>
- Manyà, J.J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environ. Sci. Technol. Sci Technol* 46, 7939–7954.
- Markiv, T., Sobol, K., Franus, M., Franus, W. (2016). Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite. *Arch. Civ. Mech. Eng.* 16, 554--562.
- Meischen, S.J., Pelt, V.J. V, Zarate, E.A., Stephens, E.A. (2004). Gas-phase mercury reduction to measure total mercury in the flue gas of a coal-fired boiler. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 54, 60–67. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470886>
- Meng, F., Ma, W., Zong, P., Wang, R., Wang, L., Duan, C., Wang, B. (2016). Synthesis of a novel catalyst based on Fe(II)/Fe(III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol. *J. Clean. Prod.* 133, 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.094>
- Merrikhpour, H., Jalali, M. (2013). Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technol. Environ. Policy* 15, 303–316. <https://doi.org/10.1007/s10098-012-0522-1>
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: a short review. *Microporous Mesoporous Mater.* 144, 8–15.
- Misztal, E. (2020). Rtęć w węglu kamiennym. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla. URL <http://www.ichpw.pl/blog/2020/11/25/rtec-w-weglu-kamiennym/> (udostępniono 12 kwiecień 2021).
- Mokrzycki, E., Ney, R., Siemek, J. (2008). Global reserves of energy fossil Resources - Conclusions for Poland. *Rynek Energii* 79.
- Morency, J.R., Panagiotou, T., Senior, C.L. (2000). Laboratory Duct Injection of a Zeolite-Based Mercury Sorbent, w: Mercury.
- Moutsatsou, A., Stamatakis, E., Hatzitzotzia, K., Protonotarios, V. (2006). The utilization of Ca-rich and Ca-Si-rich fly ashes in zeolites production. *Fuel* 85, 657–663.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.008>

- Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I.A., Nasir, S., Hussain, T. (2019). Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment. *J. Environ. Manage.* 240, 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.054>
- Nakhli, S.A.A., Delkash, M., Bakhshayesh, B.E., Kazemian, H. (2017). Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention, Water, Air, and Soil Pollution. *Water, Air, & Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3649-1>
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. (2006). Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Hazard. Mater.* 135, 449–452. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.066>
- Niewiadomski, M., Żmuda, R., Wdowin, M., Adamczyk, W., Szymanek, A., Zając, A., Karel, H. (2019). Amoniak w ubocznych produktach spalania – mapa drogowa dla sektora elektroenergetycznego. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.
- Niksa, S., Helble, J.J., Fujiwara, N. (2001). Kinetic modeling of homogeneous mercury oxidation: The importance of NO and H₂O in predicting oxidation in coal-derived systems. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3701–3706.
- Nugteren, H.W., Moreno, N., Sebastia, E., Querol, X. (2001). Determination of the Available Si and Al from Coal Fly Ashes under Alkaline Conditions with the Aim of Synthesizing Zeolite Products, w: International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky.
- Olkuski, T. (2007). Porównanie zawartości rtęci w węglach polskich i amerykańskich 10, 603–611.
- Oni, B.A., Oziegbe, O., Olawole, O.O. (2019). Significance of biochar application to the environment and economy. *Ann. Agric. Sci.* 64, 222–236. <https://doi.org/10.1016/j.aos.2019.12.006>
- Padak, B. (2011). Mercury Reaction Chemistry in Combustion Flue Gases From Experiments and Theory a Dissertation Submitted To the Department of Energy Resources Engineering and the Committee on Graduate Studies of Stanford University in Partial Fulfillment of the Requireme. Stanford University.
- Panagiotou, T., Morency, J.R., Senior, C.L. (2000). Zeolite-based mercury sorbent-laboratory

- testing and modeling. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 45, 426–430.
- Pandey, V.C., Singh, N. (2010). Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agric. Ecosyst. Environ.* 136, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.11.013>
- Park, K.S., Seo, Y.C., Lee, S.J., Lee, J.H. (2008). Emission and speciation of mercury from various combustion sources. *Powder Technol.* 180, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.006>
- 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 Process. Technol.* 82, 89–165. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00059-6)
- Payra, P., Dutta, P. (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology. Chapter I: Zeolites: A Primer.*, w: CRC Press.
- Pinheiro, M.C.N., Oikawa, T., Vieira, J.L.F., Gomes, M.S. V, Guimarães, G.A., Crespo-López, M.E., Müller, R.C.S., Amoras, W.W., Ribeiro, D.R.G., Rodrigues, A.R., Côrtes, M.I., Silveira, L.C.L. (2006). Comparative study of human exposure to mercury in riverside communities in the Amazon region. *Brazilian J. Med. Biol. Res.* 39, 411–414. <https://doi.org/10.1590/S0100-879X2006000300012>
- Přech, J., Morris, R.E., Čejka, J. (2016). Selective oxidation of bulky organic sulphides over layered titanosilicate catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 6, 2775–2786. <https://doi.org/10.1039/c5cy02083b>
- Presto, A.A., Granite, E.J. (2006). Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5601–5609. <https://doi.org/10.1021/es060504i>
- Pyra, K., Tarach, K.A., Śrębowata, A., Melián-Cabrera, I., Góra-Marek, K. (2020). Pd-modified beta zeolite for modulated hydro-cracking of low-density polyethylene into a paraffinic-rich hydrocarbon fuel. *Appl. Catal. B Environ.* 277, 119070. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119070>
- Qi, H., Xu, W., Wang, J., Tong, L., Zhu, T. (2015). Hg⁰ removal from flue gas over different zeolites modified by FeCl₃. *J. Environ. Sci.* 28, 110–117.
- Rakoczy, J., Kupiec, K., Gwadera, M. (2013). Water adsorption in the zeolite bed - study on thermal effects. *Chemik* 67, 711–718.
- Resasco, D.E., Wang, B., Crossley, S. (2016). Zeolite-catalysed C-C bond forming reactions

- for biomass conversion to fuels and chemicals. *Catal. Sci. Technol.* 6, 2543–2559. <https://doi.org/10.1039/c5cy02271a>
- Richardson, C., Machalek, T., Miller, S., Dene, C., Chang, R. (2002). Effect of NO_x control processes on mercury speciation in utility flue gas. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52, 941–947. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470835>
- Rodríguez-Pérez, J., López-Antón, M.A., Díaz-Somoano, M., García, R., Martínez-Tarazona, M.R. (2011). Development of gold nanoparticle-doped activated carbon sorbent for elemental mercury. *Energy and Fuels* 25, 2022–2027. <https://doi.org/10.1021/ef2001053>
- Rutter, A.P., Schauer, J.J. (2007). The effect of temperature on the gas-particle partitioning of reactive mercury in atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.* 41, 8647–8657. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.024>
- Rytelewska-Chilczuk, N. (2017). Rola ubocznych produktów spalania w circular economy. Teraz Środowisko. URL <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/uboczne-produkty-spalania-w-circular-economy-3427.html> (udostępniono 31 marzec 2021).
- Ryzhov, V. V, Mashyanov, N.R., Ozerova, N.A., Pogarev, S.E. (2003). Regular variations of the mercury concentration in natural gas. *Sci. Total Environ.* 304, 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00564-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00564-8)
- Salmas, R.E., Demir, B., Yildirim, E., Sirkecioglu, A., Yurtsever, M., Ahunbay, M.G. (2013). Silver-sodium ion exchange dynamics in LTA zeolite membranes. *Journal of Physical Chemistry C.* <https://doi.org/10.1021/jp311534e>
- Sanfeliu, C., Sebastià, J., Cristàfol, R., Rodríguez-Farré, E. (2003). Neurotoxicity of organomercurial compounds. *Neurotox. Res.* 5, 283–305. <https://doi.org/10.1007/BF03033386>
- Sangeetha, C., Baskar, P. (2016). Zeolite and its potential uses in agriculture : A critical review. *Agric. Rev.* 37, 101–108. <https://doi.org/10.18805/ar.v0iof.9627>
- Schroeder, W.H., Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury - An overview. *Atmos. Environ.* 32, 809–822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8)
- Senior, C.L., Sarofim, A.F., Zeng, T., Helble, J.J., Mamani-Paco, R. (2000). Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol.* 63, 197–213. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00097-1)

- Shewchuk, S.R., Azargohar, R., Dalai, A.K. (2016). Elemental Mercury Capture Using Activated Carbon: A Review. *J. Environ. Anal. Toxicol.* 6. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000379>
- Silva, H.S., Ruiz, S. V, Granados, D.L., Santángelo, J.M. (2010). Adsorption of mercury (II) from liquid solutions using modified activated carbons. *Mater. Res.* 13, 129–134. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000200003>
- Sjostrom, S., Durham, M., Bustard, C.J., Martin, C. (2010). Activated carbon injection for mercury control: Overview. *Fuel* 89, 1320–1322. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.016>
- Song, Y., Jiang, T., Liem-Nguyen, V., Sparrman, T., Björn, E., Skyllberg, U. (2018). Thermodynamics of Hg(II) Bonding to Thiol Groups in Suwannee River Natural Organic Matter Resolved by Competitive Ligand Exchange, Hg LIII-Edge EXAFS and ¹H NMR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 52, 8292–8301. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00919>
- Srivastava, K., Devra, Rani, A. (2014). Fly ash supported vanadia catalyst: An efficient catalyst for vapor phase partial oxidation of toluene in a micro-reactor. *Fuel Process. Technol.* 121, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.12.002>
- Stasicka, Z., Aachmatowicz, O. (2005). *Kompedium terminologii chemicznej. Polskie Towarzystwo Chemiczne. Komisja Nomenklatury Chemicznej.*
- Steag-Energomineral (2020). *Popiół lotny.* URL <https://www.steag-energomineral.com/pl/modalcontent/popiol-lotny> (udostępniono 8 wrzesień 2020).
- Sterling, R., Qiu, J., Helble, J.J. (2004). Experimental Study of Mercury Post-Flame Conditions, w: *The 227th Spring ACS National Meeting*, ss. 277–278.
- Strivastava, R. (2010). *Control of Mercury Emissions from Coal Fired Electric Utility Boilers : An Update.* United States Environ. Prot. Agency.
- Subramanian, V., Seff, K. (1977). A near zero coordinate sodium ion in dehydrated zeolite 4A, Na12-A. *J. Phys. Chem.* 81, 2249–2251. <https://doi.org/10.1021/j100539a010>
- Sun, H., Zhao, S., Ma, Y., Wu, J., Liang, P., Yang, D., Zhang, H. (2018). Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for Hg⁰ removal from natural gas. *J. Alloys Compd.* 762, 520–527. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.222>

- Tan, Z., Sun, L., Xiang, J., Zeng, H., Liu, Z., Hu, S., Qiu, J. (2012). Gas-phase elemental mercury removal by novel carbon-based sorbents. *Carbon N. Y.* 50, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.036>
- Tchounwou, P.B., Ayensu, W.K., Ninashvili, N., Sutton, D. (2003). Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. *Environ. Toxicol.* 18, 149–175. <https://doi.org/10.1002/tox.10116>
- Thomas, M., Jewell, R., Jones, R (2017). Part Two. Utilization of coal combustion products, w: Robl, T., Oberlin, A., Jones, Rod (Red.), *Coal Combustion Products (CCPs): Characteristics, Utilization and Beneficiation*, ss. 121–151.
- UNEP (2021). Status of Signature, and ratification, acceptance, approval or accession. URL <https://www.mercuryconvention.org/Countries/Parties/tabid/3428/language/en-US/Default.asp> (udostępniono 29 marzec 2021).
- UNEP (2018). *Global Mercury Assessment 2018*.
- UNEP (2013a). *Minamata Convention on Mercury - Text and Annexes*, UNEP, 2013a. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.12.024>
- UNEP (2013b). *Global Mercury Assessment 2013. Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*, UNEP, 2013a. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(03\)00203-8](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(03)00203-8)
- United States Environmental Protection Agency (2020). *Mercury*. URL <https://www.epa.gov/mercury> (udostępniono 30 czerwiec 2020).
- Veiga, M.M., Maxson, P.A., Hylander, L.D. (2006). Origin and consumption of mercury in small-scale gold mining. *J. Clean. Prod.* 14, 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.08.010>
- Vignola, R., Bagatin, R., De Folly D’Auris, A., Flego, C., Nalli, M., Ghisletti, D. (2011). Zeolites in a permeable reactive barrier (PRB): one year of field experience in refinery groundwater – Part 1: The performances. *Chem. Eng. J.* 178, 204–209.
- Wadlinger, R.L., Kerr, G.T., Rosinski, E.J. (1967). Catalytic composition of a crystalline zeolite. United States Patent office.
- Wang, N., Chen, J., Zhao, Q., Xu, H. (2017). Study on preparation conditions of coal fly ash catalyst and catalytic mechanism in a heterogeneous Fenton-like process. *RSC Adv.* 7,

52524–52532. <https://doi.org/10.1039/c7ra09925h>

- Wang, S.X., Zhang, L., Li, G.H., Wu, Y., Hao, J.M., Pirrone, N., Sprovieri, F., Ancora, M.P. (2010). Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1183–1192. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1183-2010>
- Wang, T., Liu, J., Zhang, Y., Zhang, H., Chen, W.Y., Norris, P., Pan, W.P. (2018). Use of a non-thermal plasma technique to increase the number of chlorine active sites on biochar for improved mercury removal. *Chem. Eng. J.* 331, 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.017>
- Wang, Y., Li, C., Zhao, L., Xie, Y., Zhang, X., Zeng, G., Wu, H., Zhang, J. (2016). Study on the removal of elemental mercury from simulated flue gas by Fe₂O₃-CeO₂/AC at low temperature. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 5099–5110. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5717-7>
- Wdowin, M., Franus, M., Panek, R., Badura, L., Franus, W. (2014a). The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technol. Environ. Policy* 16, 1217–1223. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0719-6>
- Wdowin, M., Macherzyński, M., Panek, R., Górecki, J., Franus, W. (2015). Investigation of the sorption of mercury vapour from exhaust gas by an Ag-X zeolite. *Clay Miner.* 50, 31–40. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.1.04>
- Wdowin, M., Wiatros-Motyka, M., Panek, R., Stevens, L.A., Franus, W., Snape, C.E. (2014b). Experimental study of mercury removal from exhaust gases. *Fuel* 128, 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.041>
- Weitkamp, J., Puppe, L. (1999). *Catalysis and zeolites. Fundamental and applications.* Springer.
- WHO (2017). Mercury and health. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>. URL <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health> (udostępniono 2 wrzesień 2020).
- Widmer, N.C., West, J., Cole, J.A. (2000). Thermochemical study of mercury oxidation in utility boiler flue gases, w: Thermochemical study of mercury oxidation in utility boiler flue gases.
- Wilczyński, M. (2015). Węgiel. Już po zmierzchu...
- Wojnar, K., Wisz, J. (2006). Rtęć w polskiej energetyce. *Energetyka* 4, 280–283.

- Woszuk, A. (2018). Application of Fly Ash Derived Zeolites in Warm-Mix Asphalt Technology. *Materials (Basel)*. 11, 1542. <https://doi.org/10.3390/ma11091542>
- Woszuk, A., Bandura, L., Franus, W. (2019). Fly ash as low cost and environmentally friendly filler and its effect on the properties of mix asphalt. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.353>
- Woszuk, A., Franus, W. (2017). A Review of the Application of Zeolite Materials in Warm Mix Asphalt Technologies. *Appl. Sci.* 7, 293. <https://doi.org/10.3390/app7030293>
- Wu, J., Zhao, Z., Huang, T., Sheng, P., Zhang, J., Tian, H., Zhao, X., Zhao, L., He, P., Ren, J., Gao, K. (2017). Removal of elemental mercury by Ce-Mn co-modified activated carbon catalyst. *Catal. Commun.* 93, 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.01.016>
- Wydawnictwo Normalizacyjne (1980). Norma Bn-79 6722-09.
- Xie, Y., Li, C., Zhao, L., Zhang, J., Zeng, G., Zhang, X., Zhang, W., Tao, S. (2015). Experimental study on Hg⁰ removal from flue gas over columnar MnOx-CeO₂/activated coke. *Appl. Surf. Sci.* 333, 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.234>
- Xing, Y., Guo, F., Xu, M., Gui, X., Li, H., Li, G., Xia, Y., Han, H. (2019). Separation of unburned carbon from coal fly ash: A review. *Powder Technol.* 353, 372–384. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.05.037>
- Xu, H., Jia, J., Guo, Y., Qu, Z., Liao, Y., Xie, J., Shangguan, W., Yan, N. (2018). Design of 3D MnO₂/Carbon sphere composite for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury. *J. Hazard. Mater.* 342, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.011>
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci. Total Environ.* 424, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
- Xu, W., Adewuyi, Y.G., Liu, Y., Wang, Y. (2018). Removal of elemental mercury from flue gas using CuO and CeO₂ modified rice straw chars enhanced by ultrasound. *Fuel Process. Technol.* 170, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.017>
- Xu, W., Wang, H., Zhou, X., Zhu, T. (2014). CuO/TiO₂ catalysts for gas-phase Hg⁰ catalytic oxidation. *Chem. Eng. J.* 243, 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.014>
- Yamaguchi, A., Akiho, H., Ito, S. (2008). Mercury oxidation by copper oxides in combustion flue gases. *Powder Technol.* 180, 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.030>

- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Bland, A.E., Judkins, R.R. (2007). Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. *J. Hazard. Mater.* 146, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.113>
- Yang, K., Tang, Z., Feng, J. (2021). Coal fly ash and polyacrylamide influence transport and redistribution of soil nitrogen in a sandy sloping land. *Agric.* 11, 1–15. <https://doi.org/10.3390/agriculture11010047>
- Yang, W., Hussain, A., Zhang, J., Liu, Y. (2018a). Removal of elemental mercury from flue gas using red mud impregnated by KBr and KI reagent. *Chem. Eng. J.* 341, 483–494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.023>
- Yang, W., Liu, Z., Xu, W., Liu, Y. (2018b). Removal of elemental mercury from flue gas using sargassum chars modified by NH₄Br reagent. *Fuel* 214, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.004>
- Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Rev.* 141, 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
- Yi, W., Zhu, X., Qi, W. (2017). Technology of biomass pyrolysis, w: *Bioenergy: Principles and Technologies*, s. 142.
- Yi, Y., Li, C., Zhao, L., Du, X., Gao, L., Chen, J., Zhai, Y., Zeng, G. (2018). The synthetic evaluation of CuO-MnO_x-modified pinecone biochar for simultaneous removal formaldehyde and elemental mercury from simulated flue gas. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 4761–4775. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0855-8>
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P. (2005). Mercury in coal: A review. Part 1. *Geochemistry. Int. J. Coal Geol.* 62, 107–134. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.11.002>
- Zamorowska, K. (2020). Priority first, czyli dlaczego ubocznym produktem spalania powinno przysługiwać pierwszeństwo. *Teraz Środowisko*. URL <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/UPS-zasoby-antropogeniczne-polityka-surowcowa-panstwa-Szczygielski-8576.html> (udostępniono 12 kwiecień 2021).
- Zhang, L., Wang, S., Wu, Q., Wang, F., Lin, C.J., Zhang, L., Hui, M., Yang, M., Su, H., Hao, J. (2016). Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: A critical review. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 2417–2433. <https://doi.org/10.5194/acp-16-2417-2016>

- Zhang, X., Shen, B., Shen, F., Zhang, X., Si, M., Yuan, P. (2017). The behavior of the manganese-cerium loaded metal-organic framework in elemental mercury and NO removal from flue gas. *Chem. Eng. J.* 326, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.128>
- Zhao, L., Huang, Y., Chen, H., Zhao, Y., Xiao, T. (2017). Study on the preparation of bimetallic oxide sorbent for mercury removal. *Fuel* 197, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.122>
- Zhao, S., Mei, J., Xu, H., Liu, W., Qu, Z., Cui, Y., Yan, N. (2018). Research of mercury removal from sintering flue gas of iron and steel by the open metal site of Mil-101(Cr). *J. Hazard. Mater.* 351, 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.016>
- Zhu, X., Li, B., Yang, J., Li, Y., Zhao, W., Shi, J., Gu, J. (2015). Effective adsorption and enhanced removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution by Zr-Based MOFs of UiO-67. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 223–231. <https://doi.org/10.1021/am5059074>

Spis rysunków

<i>Rysunek 1. Jednostka PBU – Primary Building Unit.</i>	55
<i>Rysunek 2. Typy jednostek SBU – Secondary Building Units. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).</i>	56
<i>Rysunek 3. Typy jednostek CBU. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).</i>	57
<i>Rysunek 4. Obecnie obowiązujące kody struktur zeolitowych zatwierdzone przez (IZASC). *struktury częściowo nieuporządkowane. Na podstawie: (IZA-SC, 2017)</i>	58
<i>Rysunek 5. Struktura zeolitu typu FAU, jednostki CBU oraz lokalizacja pozycji wymiennych. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007; Chemical Structure 2020a).</i>	67
<i>Rysunek 6. Pierścień dwunastoczłonowy, średnice kanałów 7,4 x 7,4Å. Projekcja wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej <111>. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).</i>	67
<i>Rysunek 7. Struktura zeolitu typu LTA, jednostki CBU oraz lokalizacja pozycji wymiennych. Na podstawie: (Chemical Structure, 2020b)(Baerlocher i in. 2007).</i>	69
<i>Rysunek 8. Pierścień ośmioczłonowy, średnice kanałów 4,1 x 4,1Å. Projekcja wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej <100>. Na podstawie: (Baerlocher i in. 2007).</i>	69
<i>Rysunek 9. Uproszczony schemat prowadzenia syntez zeolitów wraz z procesem aktywacji.</i>	73
<i>Rysunek 10. Wykaz zeolitów otrzymanych w ramach syntez i aktywacji.</i>	74
<i>Rysunek 11. Uproszczony schemat budowy Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1).</i>	78
<i>Rysunek 12. System Badawczy Par Rtęci (SBPR-1).</i>	79
<i>Rysunek 13. Panel sterowania Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1) oraz analizator EMP-2.</i>	80
<i>Rysunek 14. Układ pomiarowy Systemu Badawczego Par Rtęci (SBPR-1) oraz przykładowe materiały do badań.</i>	80
<i>Rysunek 15. Zakres wykresu usuwania Hg⁰ do wyliczenia średniego stężenia Hg⁰ na linii referencyjnej.</i>	83
<i>Rysunek 16. Zakres wykresu usuwania Hg⁰ do wyliczenia średniego stężenia Hg⁰ na linii eksperymentalnej.</i>	83
<i>Rysunek 17. Układ pomiarowy do jednoczesnej analizy Hg_{tot} lub Hg⁰ w linii referencyjnej i linii z pułapką z sorbentem, bez konieczności ich przełączania (użyte dwa analizatory rtęci jednocześnie) (Macherzyński, 2018).</i>	86
<i>Rysunek 18. Próbkę zeolitów w formie pastylek.</i>	88
<i>Rysunek 19. Widma EDS popiołów lotnych klasy C i F.</i>	93
<i>Rysunek 20. XRD popiołów lotnych: FFA oraz CFA.</i>	94
<i>Rysunek 21. Mikrofotografie składu mineralnego popiołów lotnych wykonane techniką SEM: FFA i CFA.</i>	95
<i>Rysunek 22. Widma EDS zeolitów wyjściowych.</i>	97

Rysunek 23. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitu Na-X (FFA-X) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mulit, A – zeolit typu LTA, X – zeolit typu FAU. _____	99
Rysunek 24. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitu Na-X (CFA-X) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, An – anhydryt, G – gehlenit, A – zeolit typu LTA, X – zeolit typu FAU. _____	100
Rysunek 25. Mikrofotografie zeolitów typu FAU i LTA otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. _____	101
Rysunek 26. Mikrofotografie SEM zeolitów typu FAU i LTA otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. _____	102
Rysunek 27. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-X (FFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych srebrem (FFA-X Ag1%; FFA-X Ag7,5%; FFA-X Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU. _____	111
Rysunek 28. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-X (FFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych żelazem (FFA-X Fe1%; FFA-X Fe7,5%; FFA-X Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU. _____	112
Rysunek 29. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych srebrem (FFA-A Ag1%; FFA-A Ag7,5%; FFA-A Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA. _____	113
Rysunek 30. Dyfraktogramy surowego składu mineralnego popiołu klasy F (FFA), zeolitu Na-A (FFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych żelazem (FFA-A Fe1%; FFA-A Fe7,5%; FFA-A Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy F. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA. _____	114
Rysunek 31. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-X (CFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych srebrem (CFA-X Ag1%; CFA-X Ag7,5%; CFA-X Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU, S – sodalit. _	117
Rysunek 32. Dyfraktogramy składu mineralnego surowego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-X (CFA-X) oraz zeolitów X aktywowanych żelazem (CFA-X Fe1%; CFA-X Fe7,5%; CFA-X Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, X – zeolit typu FAU, S – sodalit. _	118
Rysunek 33. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych srebrem (CFA-A Ag1%; CFA-A Ag7,5%; CFA-A Ag15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA, S – sodalit. _____	119
Rysunek 34. Dyfraktogramy składu mineralnego popiołu klasy C (CFA), zeolitu Na-A (CFA-A) oraz zeolitów A aktywowanych żelazem (CFA-A Fe1%; CFA-A Fe7,5%; CFA-A Fe15%) otrzymanych z popiołu lotnego klasy C. Q – kwarc, M – mullit, A – zeolit typu LTA, S – sodalit. _____	120
Rysunek 35. Wyniki przykładowych prób ślepych wykonanych na SBPR-1. _____	121
Rysunek 36. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg ⁰ przez popiół lotny klasy F – FFA. _____	123
Rysunek 37. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg ⁰ przez popiół lotny klasy C – CFA. _____	123
Rysunek 38. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg ⁰ przez zeolit FFA-X Ag1% _____	124

<i>Rysunek 39. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit FFA-X Ag7,5%. _____</i>	<i>124</i>
<i>Rysunek 40. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit FFA-X Ag15%. _____</i>	<i>124</i>
<i>Rysunek 41. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit FFA-A Ag1%. _____</i>	<i>125</i>
<i>Rysunek 42. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit FFA-A Ag7,5%. _____</i>	<i>125</i>
<i>Rysunek 43. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit FFA-A Ag15%. _____</i>	<i>125</i>
<i>Rysunek 44. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-X Ag1%. _____</i>	<i>126</i>
<i>Rysunek 45. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-X Ag7,5%. _____</i>	<i>126</i>
<i>Rysunek 46. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-X Ag15%. _____</i>	<i>126</i>
<i>Rysunek 47. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Ag1%. _____</i>	<i>127</i>
<i>Rysunek 48. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Ag7,5%. _____</i>	<i>127</i>
<i>Rysunek 49. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Ag15%. _____</i>	<i>127</i>
<i>Rysunek 50. SBPR-1 Wyniki usuwania Hg⁰ na próbce referencyjnej węgla aktywnego AC WAD Hg 4S. _____</i>	<i>128</i>
<i>Rysunek 51. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-X Ag15%. _____</i>	<i>133</i>
<i>Rysunek 52. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-A Ag15%. _____</i>	<i>134</i>
<i>Rysunek 53. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-X Ag15%. _____</i>	<i>135</i>
<i>Rysunek 54. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-A Ag15%. _____</i>	<i>136</i>
<i>Rysunek 55. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-X Fe15%. _____</i>	<i>137</i>
<i>Rysunek 56. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale FFA-A Fe15%. _____</i>	<i>138</i>
<i>Rysunek 57. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-X Fe15%. _____</i>	<i>139</i>
<i>Rysunek 58. Aktualny stopień przebiccia rtęci (linia niebieska) i stopień przejścia przez złożę (linia zielona) w materiale CFA-A Fe15%. _____</i>	<i>140</i>

Spis tabel

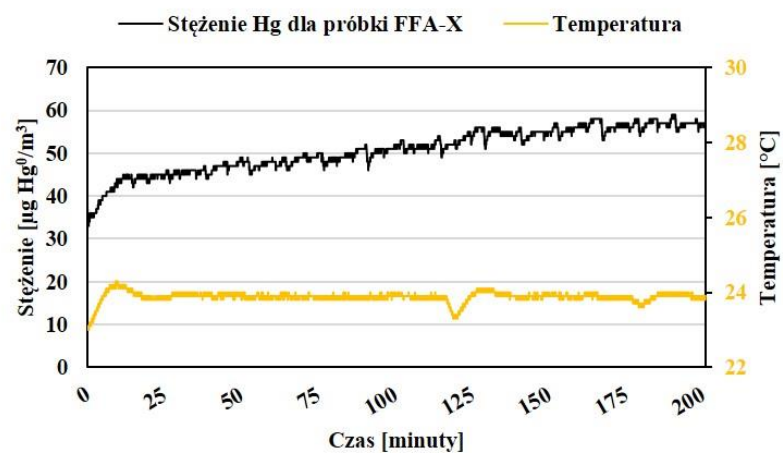
<i>Tabela 1. Źródła i wielkość emisji rtęci w Polsce w latach 2015-2017 (KOBiZE, 2019).</i>	6
<i>Tabela 2. Produkcja popiołów lotnych w Polsce w latach 2011-2019 (Central Statistical Office, 2015-2020).</i>	7
<i>Tabela 3. Informacje ogólne oraz właściwości fizykochemiczne rtęci (Costa i in, 2008; DeVito i Brooks 1992; Łoś 2015; United States Environmental Protection Agency 2020).</i>	16
<i>Tabela 4. Prężność par rtęci i ich stężenie w stanie nasycenia (Lide, 2005; Macherzyński, 2018)</i>	20
<i>Tabela 5. Ilości rtęci wyemitowane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych w 2015 r. według różnych sektorów w różnych regionach (UNEP, 2018).</i>	21
<i>Tabela 6. Ilości rtęci wyemitowane do atmosfery ze źródeł antropogenicznych w 2015 r. według różnych sektorów (UNEP, 2018).</i>	22
<i>Tabela 7. Metoda aktywacji węgla aktywnego oraz stężenie złota (Rodríguez-Pérez i in., 2011).</i>	33
<i>Tabela 8. Wyniki eksperymentów usuwania Hg⁰ (Yang i in. 2018).</i>	42
<i>Tabela 9. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy BN-79/6722-09) (Wydawnictwo Normalizacyjne, 1980).</i>	48
<i>Tabela 10. Rodzaje popiołów lotnych ze spalania węgla (wg normy ASTM C 618-89) (ASTM International, 2015).</i>	48
<i>Tabela 11. Skład chemiczny typowych popiołów lotnych (Thomas i in. 2017).</i>	49
<i>Tabela 12. Fazy krystaliczne obecne w typowych popiołach lotnych (Thomas i in. 2017).</i>	50
<i>Tabela 13. Właściwości teksturalne oraz wyniki eksperymentów usuwania Hg⁰ (Wdowin i in. 2014).</i>	65
<i>Tabela 14. Wartości promieni jonowych, atomowych oraz elektroujemności w skali Paulinga dla wybranych kationów obecnych w środowisku syntezy i aktywacji zeolitów.</i>	72
<i>Tabela 15. Najważniejsze dane techniczne detektora NIPPON EMP-2.</i>	81
<i>Tabela 16. Główne składniki chemiczne popiołów lotnych w przeliczeniu na tlenki (znormalizowane do 100%).</i>	91
<i>Tabela 17. Jakościowa oraz półilościowa analiza składu chemicznego zeolitów wyjściowych, nieaktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F i C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).</i>	96
<i>Tabela 18. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu X oraz zeolitów X aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).</i>	103
<i>Tabela 19. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu A oraz zeolitów A aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy F (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).</i>	105

<i>Tabela 20. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu X oraz zeolitów X aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).</i>	106
<i>Tabela 21. Jakościowa, półilościowa analiza składu chemicznego wyjściowego zeolitu A oraz zeolitów A aktywowanych otrzymanych z popiołu lotnego klasy C (w przeliczeniu na tlenki, znormalizowane do 100%).</i>	108
<i>Tabela 22. Zmienne procesu syntezy i modyfikacji zeolitów oraz otrzymane produkty.</i>	110
<i>Tabela 23. Wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 – część 1.</i>	128
<i>Tabela 24. Wyniki eksperymentów usuwania Hg^0 – część 2.</i>	129
<i>Tabela 25. Uporządkowanie wartości Śr. $RM Hg^0 U_c [\mu g]$ oraz $M Hg^0 U_{1g 150minut} [\mu g]$ dla próbek zeolitów X uzyskanych z popiołu lotnego klasy F w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.</i>	130
<i>Tabela 26. Uporządkowanie wartości Śr. $RM Hg^0 U_c [\mu g]$ oraz $M Hg^0 U_{1g 150minut} [\mu g]$ dla próbek zeolitów A uzyskanych z popiołu lotnego klasy F w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.</i>	130
<i>Tabela 27. Uporządkowanie wartości Śr. $RM Hg^0 U_c [\mu g]$ oraz $M Hg^0 U_{1g 150minut} [\mu g]$ dla próbek zeolitów X uzyskanych z popiołu lotnego klasy C w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.</i>	130
<i>Tabela 28. Uporządkowane wartości Śr. $RM Hg^0 U_c [\mu g]$ oraz $M Hg^0 U_{1g 150minut} [\mu g]$ dla próbek zeolitów A uzyskanych z popiołu lotnego klasy C w zależności od ilości substancji aktywującej – azotanu srebra.</i>	131
<i>Tabela 29. Stężenia rtęci w badanych zeolitach przed i po eksperymencie sorpcji.</i>	132
<i>Tabela 30. Wartości ładunku referencyjnego Hg^0 oraz czasy do przebiccia złoża sorbentu.</i>	140

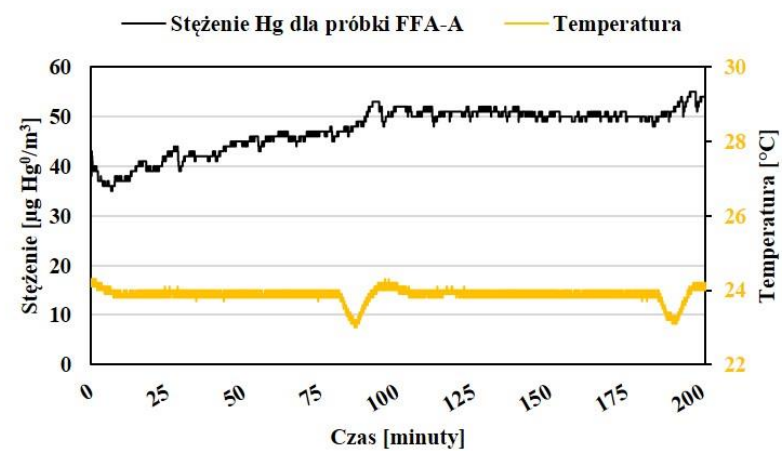
Spis załączników

Załącznik 1. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez wyjściowy zeolit FFA-X. _____	173
Załącznik 2. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez wyjściowy zeolit FFA-A. _____	173
Załącznik 3. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez wyjściowy zeolit CFA-X. _____	173
Załącznik 4. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez wyjściowy zeolit CFA-A. _____	173
Załącznik 5. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe1%. _____	174
Załącznik 6. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe7,5%. _____	174
Załącznik 7. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe15%. _____	174
Załącznik 8. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe1%. _____	174
Załącznik 9. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe7,5%. _____	175
Załącznik 10. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe15%. _____	175
Załącznik 11. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Fe1%. _____	175
Załącznik 12. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Fe7,5%. _____	175
Załącznik 13. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Fe15%. _____	176
Załącznik 14. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Fe1%. _____	176
Załącznik 15. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Fe7,5%. _____	176
Załącznik 16. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-A Fe15%. _____	176

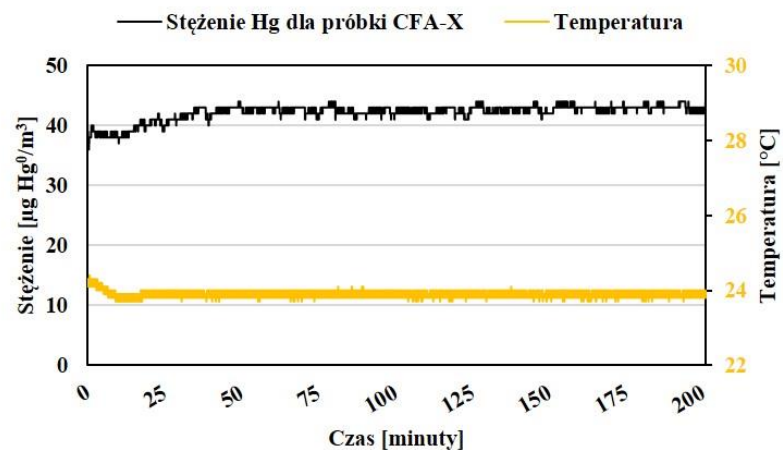
Załączniki



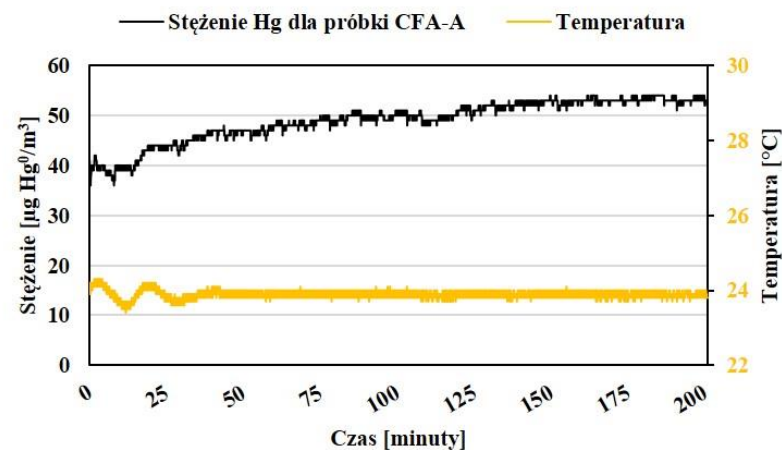
Załącznik 1. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez wyjściowy zeolit FFA-X.



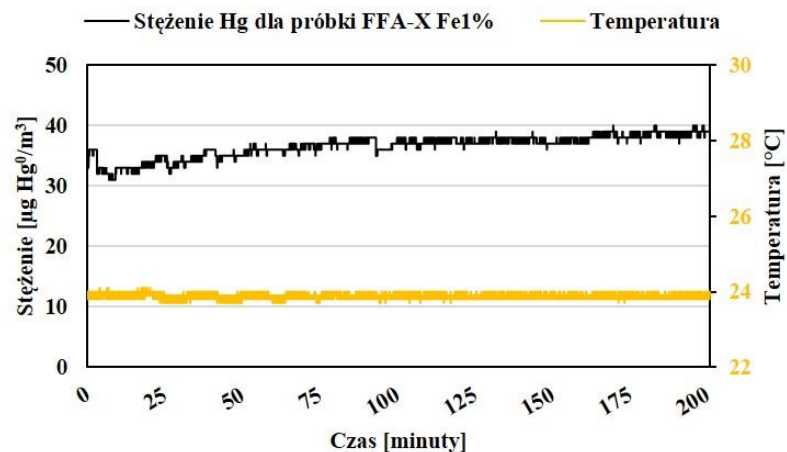
Załącznik 2. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez wyjściowy zeolit FFA-A.



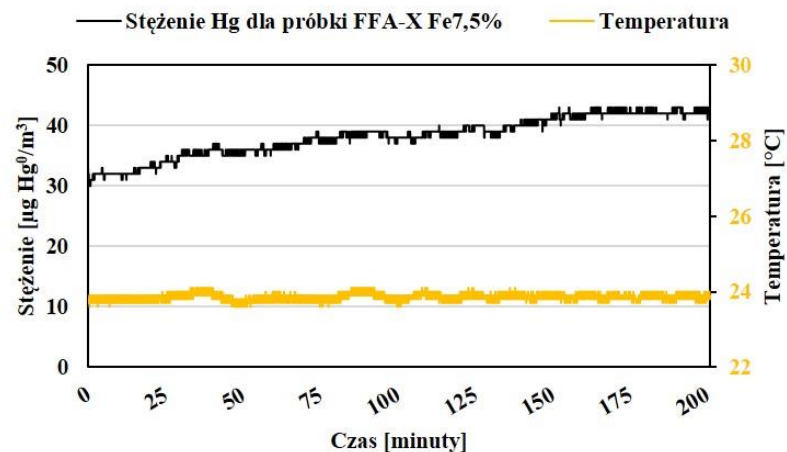
Załącznik 3. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez wyjściowy zeolit CFA-X.



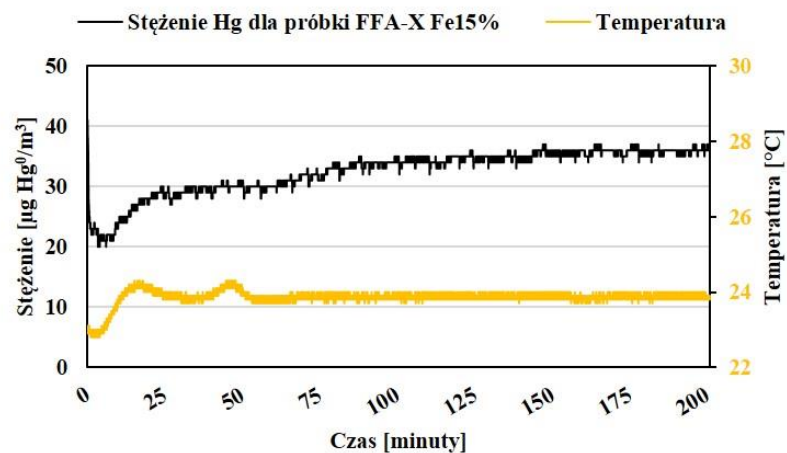
Załącznik 4. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez wyjściowy zeolit CFA-A.



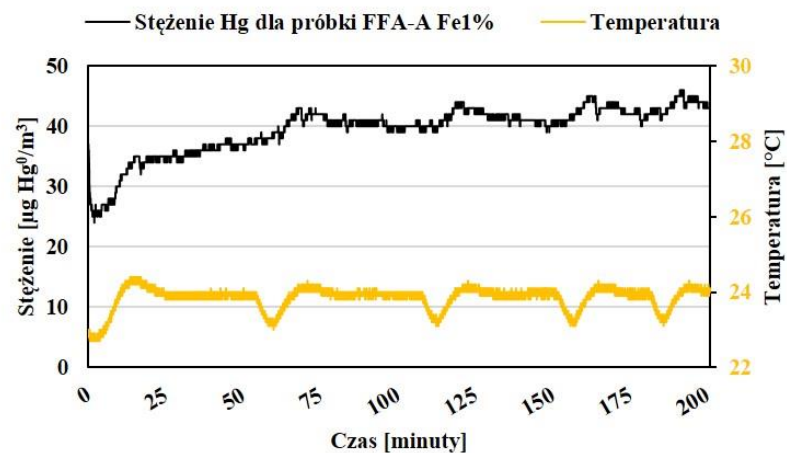
Załącznik 5. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe1%.



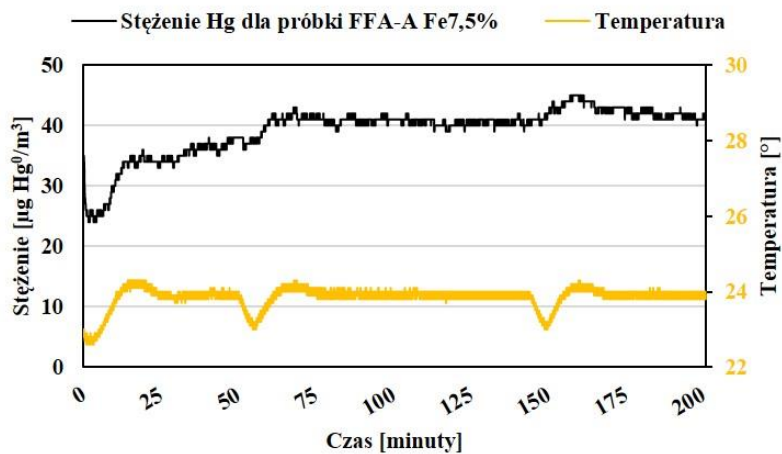
Załącznik 6. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe7,5%.



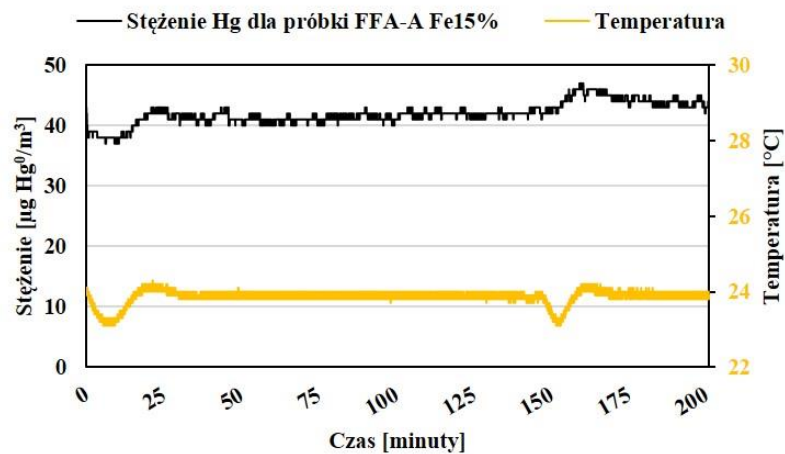
Załącznik 7. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-X Fe15%.



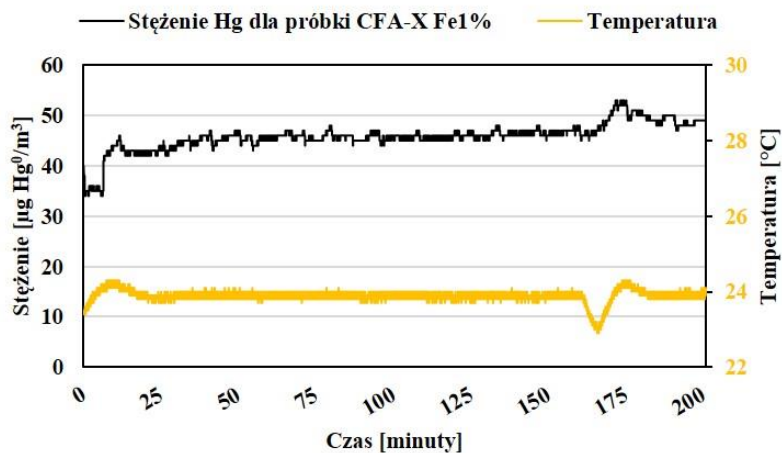
Załącznik 8. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe1%.



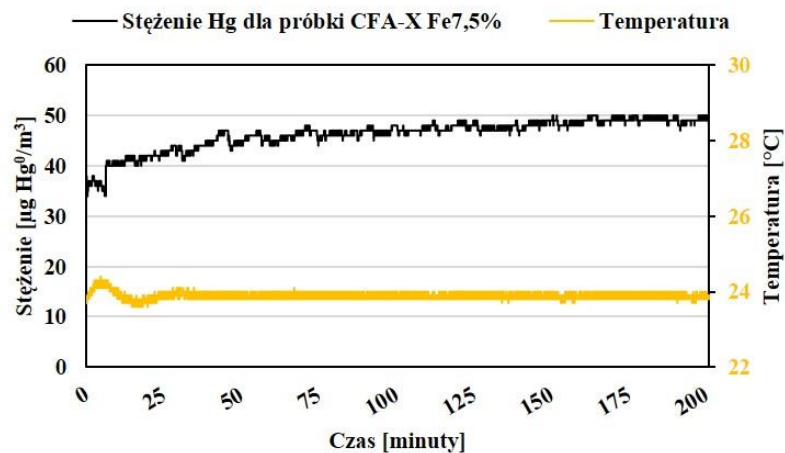
Załącznik 9. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe7,5%.



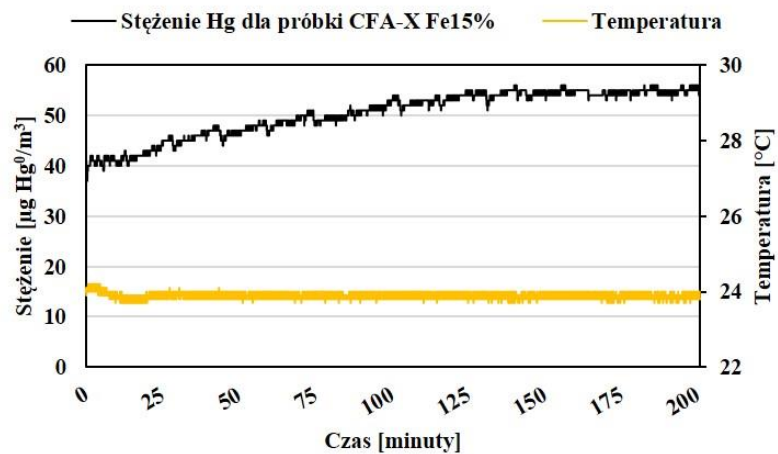
Załącznik 10. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit FFA-A Fe15%.



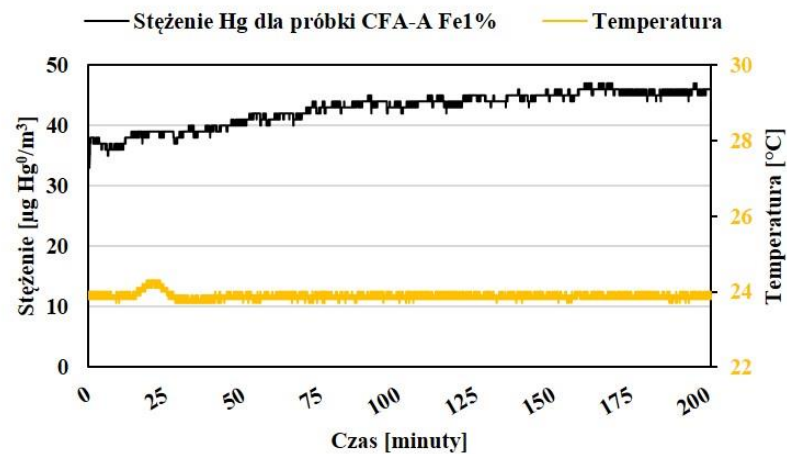
Załącznik 11. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Fe1%.



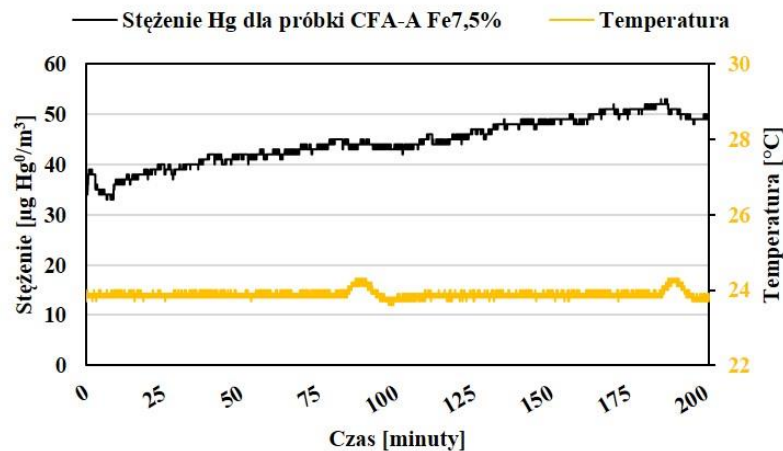
Załącznik 12. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg^0 przez zeolit CFA-X Fe7,5%.



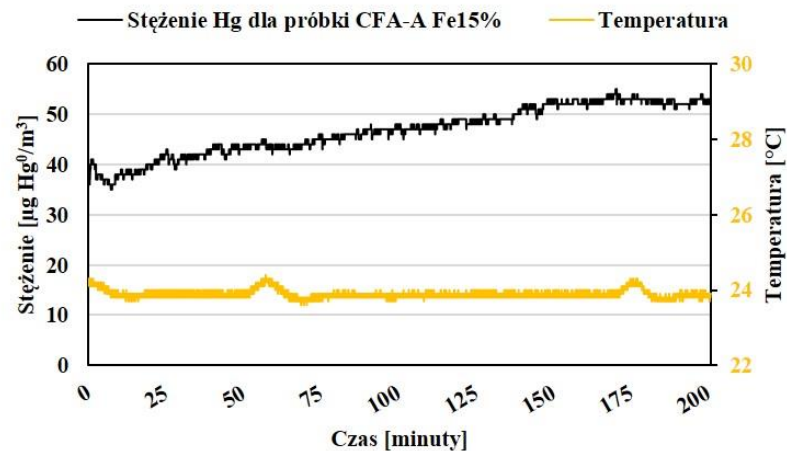
Załącznik 13. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-X Fe15%.



Załącznik 14. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Fe1%.



Załącznik 15. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Fe7,5%.



Załącznik 16. SBPR-1: Wyniki testu usuwania Hg⁰ przez zeolit CFA-A Fe15%.