



## **Badania wstępne zależności między zawartością rtęci a zawartością popiołu i siarki w wybranych grupach odpadów**

**Marcelina Bury<sup>1,2</sup>, Tadeusz Dziok<sup>1,2</sup>, Piotr Burmistrz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw

<sup>2</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Centrum Energetyki

e-mail: bury@agh.edu.pl

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki analizy statystycznej dla zależności między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu w paliwach alternatywnych. Analizę przeprowadzono dla wyników badań własnych (22 próbki) oraz danych literaturowych (27 próbek). Paliwa stanowiące podstawę analizy, podzielono na pięć odrębnych grup: karton i papier, tworzywa sztuczne, RDF, osady ściekowe oraz guma i jej karbonizaty. Wyznaczono współczynniki korelacji rang Spearmana oraz współczynniki korelacji liniowej R i dokonano oceny ich istotności na poziomie ufności 0,95. Uzyskane współczynniki korelacji były relatywnie niskie, co należy tłumaczyć różnym pochodzeniem poszczególnych paliw alternatywnych i znaczną zmiennością w obrębie danej grupy. Dla całej populacji uzyskano istotną korelację między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu. Dla paliwa typu RDF uzyskano istotną korelację między zawartością rtęci i siarki oraz między zawartością popiołu i siarki. Może to świadczyć o występowaniu rtęci i siarki w tego typu paliwach w substancji mineralnej. Jednym ze sposobów obniżenia zawartości rtęci w paliwach alternatywnych może być usunięcie części składników mineralnych, jednak potwierdzenie tej tezy wymaga przeprowadzenia stosownych badań.

Słowa kluczowe: paliwa alternatywne, rtęć, siarka, popiół, korelacja

## 1. Wprowadzenie

W celu zastąpienia paliw kopalnych oraz sprostaniu obecnym i przyszłym potrzebom zrównoważonej produkcji energii, należy stopniowo zwiększać wykorzystanie innych rodzajów paliw, w tym paliw alternatywnych na bazie odpadów. Duża część odpadów powstających w procesach produkcji i konsumpcji ma wartości energetyczne, które można wykorzystać do produkcji energii [1]. Wykorzystanie paliw odpadowych w branżach energochłonnych, takich jak produkcja cementu czy przemysł celulozowo-papierniczy, jest od wielu lat szeroko stosowane w krajach Unii Europejskiej [2]. Możliwe jest również wykorzystanie tych odpadów w energetyce i ciepłownictwie, lecz obecnie nie jest to powszechna praktyka [3], [4].

Niejednorodność składu i niestabilność właściwości fizykochemicznych stanowią jednak poważną przeszkodę w bezpośrednim wykorzystaniu nieprzetworzonych odpadów jako paliwa. Trudności obejmują zarówno problemy techniczne, jak i eksploatacyjne, a także zagrożenia ekologiczne, związane z emisją zanieczyszczeń [5]. Stosowanie paliw alternatywnych może się także wiązać ze zwiększeniem emisji rtęci, która uważana jest za jedno z najbardziej szkodliwych zanieczyszczeń [6]. Jest to pierwiastek, który w środowisku podlega obiegowi, a jego szkodliwe oddziaływanie jest transgraniczne ze względu na łatwość jego rozprzestrzeniania. Rtęć w środowisku wodnym przekształcana jest przez mikroorganizmy do metylortęci, będącej najbardziej toksyczną postacią tego pierwiastka. Ma ona zdolność bioakumulacji w łańcuchu troficznym, może także przenikać przez bariery biologiczne, w tym barierę łożyskową, i wpływać na nieprawidłowy rozwój płodu. Dodatkowo ze względu na różnorodność i toksyczność form występowania tego pierwiastka w środowisku, bardzo trudne jest określenie jego bezpiecznego stężenia [6]. Zawartość rtęci w odpadach jest bardzo zróżnicowana, a ich współspalanie z węglem może być potencjalną przyczyną przekroczenia norm emisyjnych, które zaczną obowiązywać w 2021 r. [7]. Rozwiązaniem tego problemu może być wstępna obróbka odpadów w celu uzyskania tzw. kwalifikowanych paliw alternatywnych, dla których określone są wymagania jakościowe [8]. Istnieje zatem potrzeba ścisłej kontroli zawartości rtęci w odpadach oraz prowadzenie badań mających na celu określenie sposobu jej występowania w odpadach, które przyczynią się do opracowania metody, pozwalającej na obniżenie jej zawartości.

Celem pracy było określenie zawartości rtęci, siarki i popiołu w wybranych grupach odpadów i analiza ich wzajemnych zależności.

## 2. Metodyka

### 2.1. Materiał badawczy

Do badań przygotowano 22 próbki laboratoryjne paliw alternatywnych. Były to próbki RDF, papieru, tekstyliów, kartonu, folii, gumy z opon samochodowych i jej karbonizatów, uzyskanych w temperaturze 500°C oraz osadów ściekowych, pochodzących z oczyszczalni komunalnych. Próbki paliw suszono do uzyskania stanu powietrzno-suchego w temperaturze pokojowej. Następnie próbki zhomogenizowano i rozdrobniono do badań laboratoryjnych. Rozdrobniono je przy wykorzystaniu młynka kriogenicznego Freezer/Mill 6870D firmy Spex SamplePrep (próbki gumy, folii, RDF), młynka nożowego LMN-100 firmy Testchem (papier, karton, tekstylia) oraz młynka walcowo-pierścieniowego LAB-09-200 firmy EKO-LAB (osady ściekowe, karbonizaty gumy), do uziarnienia poniżej 0,5 mm. We wszystkich próbkach oznaczono zawartość rtęci analizatorem DMA-80 firmy Milestone. Urządzenie wykorzystuje technikę spektrometrii absorpcji atomowej. W badanych próbkach oznaczono również zawartość wilgoci, popiołu i siarki całkowitej. Zawartość wilgoci oznaczono w wagosuszarce MA 110.R firmy Radwag, zawartość popiołu oznaczono w piecu muflowym w temperaturze 550°C, a siarkę przy wykorzystaniu analizatora CHS-580 firmy ELTRA. Kaloryczność oznaczono kalorymetrem IKA C 6000 firmy ELTRA. Podstawową charakterystykę badanych próbek przedstawiono w tab. 1.

**Tabela 1.** Charakterystyka badanych próbek

Rodzaj paliwa	$W^a$ [%]	$A^a$ [%]	$Q_i^a$ [MJ/kg]	$C^a$ [%]	$H^a$ [%]	$S_t^a$ [%]	$Hg^a$ [μg/kg]
Karton-1	5,2	8,3	14,4	39,4	5,43	0,06	62
Karton-2	6,7	12,3	14,1	39,5	6,99	0,11	25
Karton-3	6,4	8,5	13,8	39,7	6,54	0,10	78
Papier	6,0	13,0	12,0	36,5	6,38	0,10	9
Zeszyt	5,0	9,8	12,1	36,6	6,06	0,02	28
Tekstylia-1	2,6	0,9	18,9	51,3	5,09	0,09	8
Tekstylia-2	3,6	0,6	20,2	53,4	8,44	0,25	26
Folia-1	1,7	11,1	34,8	70,5	11,52	0,05	53
Folia-2	0,3	2,9	37,8	81,5	19,18	0,28	14
Tworzywa sztuczne	1,2	3,9	35,4	77,3	12,67	0,27	17
Guma	1,4	8,1	33,8	79,3	7,72	1,73	26
Karbonizat gumy-1	0,6	23,0	25,2	72,5	1,96	3,13	36
Karbonizat gumy-2	1,2	20,4	27,4	77,8	1,27	2,70	33

Tabela 1 cd.

Karbonizat gumy-3	1,1	21,3	26,0	77,8	1,27	2,87	23
RDF-1	2,0	7,7	30,6	64,6	9,93	0,05	62
RDF-2	1,9	11,7	26,9	59,2	8,41	0,11	686
RDF-3	2,5	12,0	24,1	52,8	7,19	0,16	849
RDF-4	3,1	19,6	18,0	47,6	6,22	0,32	1430
RDF-5	2,9	27,9	23,7	56,0	8,44	0,64	1234
Osad ściekowy-1	2,7	42,7	11,2	27,1	4,04	1,53	1029
Osad ściekowy-2	10,6	34,6	11,7	45,7	4,12	0,96	524
Osad ściekowy-3	10,6	28,5	12,3	30,6	4,82	1,14	519

## 2.2. Analiza statystyczna

Analizę statystyczną przeprowadzono dla populacji złożonej z analizowanych próbek paliw alternatywnych (tab. 1) oraz danych literaturowych [9–13]. Poszczególne próbki paliw podzielono na 5 odrębnych grup odpadów, dla których określono istotność korelacji między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu. Do pierwszej grupy zaliczono karton i papier, do drugiej tworzywa sztuczne (folia, tekstylia, plastik), do trzeciej RDF, do czwartej osady ściekowe, natomiast do piątej gumę i jej karbonizaty. W celu zweryfikowania istotności korelacji wykorzystano test korelacji porządku rang Spearmana. Współczynniki korelacji zostały zweryfikowane przy pomocy wartości krytycznych testu na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ . Dokonano również wyznaczenia istotności współczynników korelacji funkcji liniowej dla zależności między rozpatrywanymi parametrami. Istotność otrzymanych w ten sposób współczynników poddano weryfikacji przy użyciu testu F-Snedecora dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . W celu wyeliminowania wpływu wilgoci na interpretację uzyskanych wyników przeliczono je na stan suchy.

## 3. Wyniki badań

W tabelach 2 i 3 przedstawiono wyznaczone współczynniki korelacji porządku rang Spearmana i współczynniki korelacji liniowej. W tabeli 3 zamieszczono jedynie istotny współczynnik korelacji liniowej. Istotny współczynnik korelacji rang Spearmana uzyskano dla paliwa typu RDF, między zawartością rtęci i siarki oraz dla całej populacji, zarówno między zawartością rtęci i siarki, jak i między zawartością rtęci i popiołu. Ponadto istotny współczynnik korelacji liniowej uzyskano dla zależności między zawartością rtęci i siarki dla paliwa typu RDF (rys. 1), a także dla gumy i jej karbonizatów (rys. 2). W przypadku tworzyw sztucznych istotną korelację uzyskano dla zależności między zawartością rtęci a zawartością popiołu (rys. 3). Relatywnie niskie

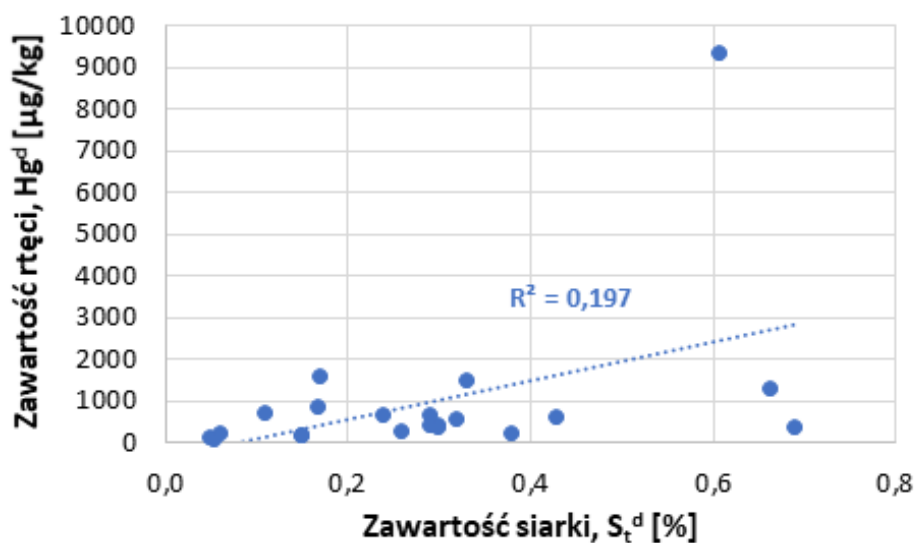
współczynniki korelacji, szczególnie w przypadku całej populacji badanych odpadów, należy tłumaczyć znaczącymi różnicami w pochodzeniu poszczególnych grup odpadów oraz znaczną zmiennością parametrów w obrębie danej grupy.

**Tabela 2.** Współczynniki korelacji porządku rang Spearmana dla zależności między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu, uzyskane dla całej populacji badanych próbek paliw (badania własne i dane literaturowe [9–13]) – przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  zaznaczono pogrubioną czcionką na szarym tle

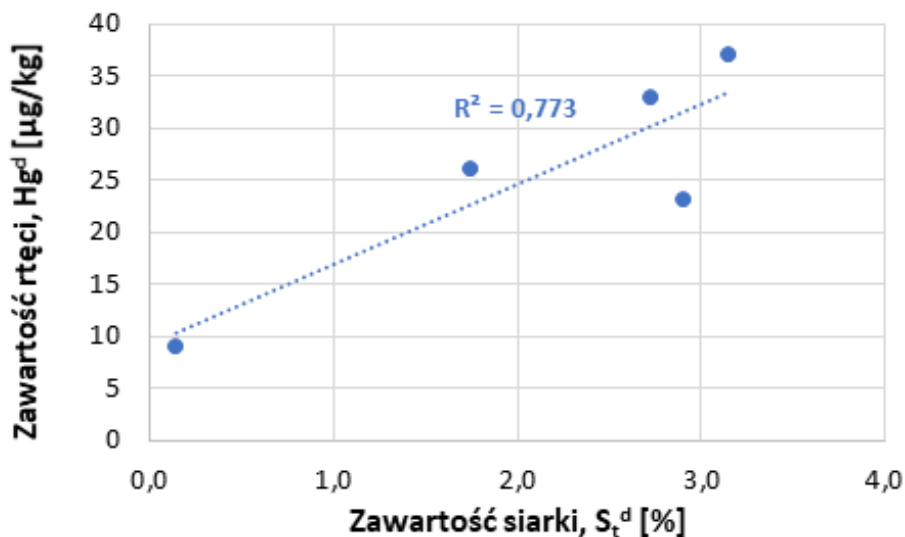
Grupa paliwa	Liczba próbek	Wartość krytyczna ( $\alpha = 0,05$ )	$S_t^d$	$A^d$
Karton+papier	7	$\pm 0,786$	0,107	-0,107
Tworzywa sztuczne	6	$\pm 0,886$	-0,314	0,657
RDF	21	$\pm 0,436$	<b>0,457</b>	-0,128
Osady ściekowe	10	$\pm 0,648$	0,164	0,030
Guma i karbonizaty	5	$\pm 1,000$	0,700	0,500
Cała populacja	49	$\pm 0,282$	<b>0,397</b>	<b>0,509</b>

**Tabela 3.** Współczynniki korelacji funkcji liniowej R dla zależności między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu, uzyskane dla całej populacji badanych próbek paliw alternatywnych (badania własne i dane literaturowe [9–13]) – przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  zaznaczono pogrubioną czcionką na szarym tle

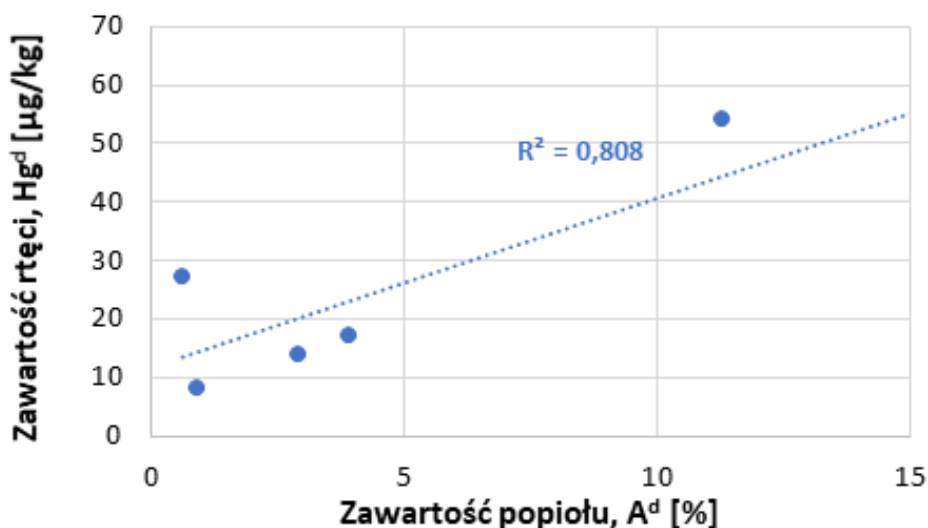
Grupa paliwa	Zmienna	Liczba próbek	Wartość krytyczna $F_{kr}$ ( $\alpha = 0,05$ )	Wartość testu $F$	R
RDF	$S_t^d$	21	4,38	4,66	<b>0,444</b>
Guma i karbonizaty	$S_t^d$	5	10,13	10,22	<b>0,879</b>
Tworzywa sztuczne	$A^d$	6	7,71	16,83	<b>0,899</b>



**Rys. 1.** Zależność między zawartością rtęci a zawartością siarki dla paliw typu RDF



Rys. 2. Zależność między zawartością rtęci a zawartością siarki dla gumy i jej karbonatów

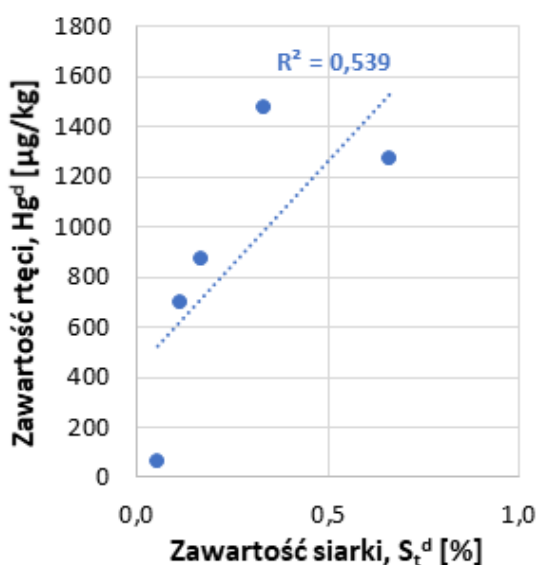


Rys. 3. Zależność między zawartością rtęci a zawartością popiołu dla tworzyw sztucznych

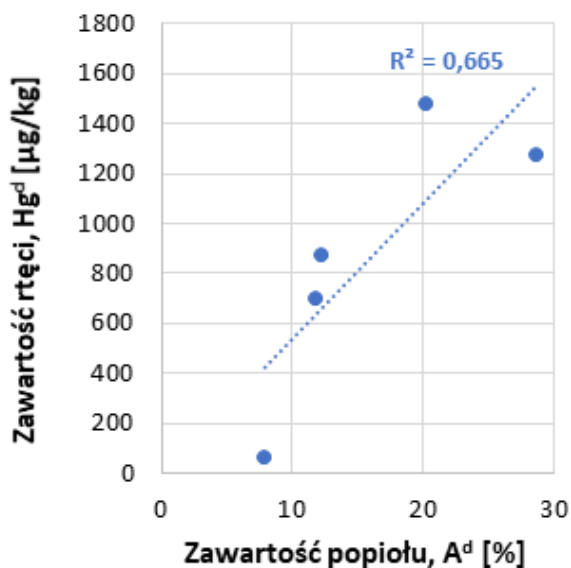
Wpływ pochodzenia danego rodzaju odpadu na jego jednorodność potwierdzają wyniki przedstawione w tab. 4. W tabeli zamieszczono współczynniki korelacji liniowej dla badanych w pracy próbek paliwa typu RDF, których pochodzenie było zbliżone. Uzyskane współczynniki korelacji dla zależności między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu były wyższe, lecz również nieistotne. Mimo braku istotnej korelacji uzyskane zależności były rosnące – rys. 4 i 5. Co warte odnotowania, stwierdzono istotną korelację między zawartością siarki i popiołu (tab. 4 i rys. 6). Może to wskazywać na występowanie rtęci i siarki w tego typu paliwach w składnikach mineralnych, a ich usunięcie mogłoby obniżyć zawartość tych szkodliwych pierwiastków. Wymaga to jednak przeprowadzenia badań stosowanych.

**Tabela 4.** Współczynniki korelacji funkcji liniowej  $R$  dla zależności między zawartością rtęci, siarki i popiołu w badanych próbkach paliwa typu RDF (wyniki własne) – przypadki istotnych korelacji na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$  zaznaczono pogrubioną czcionką na szarym tle

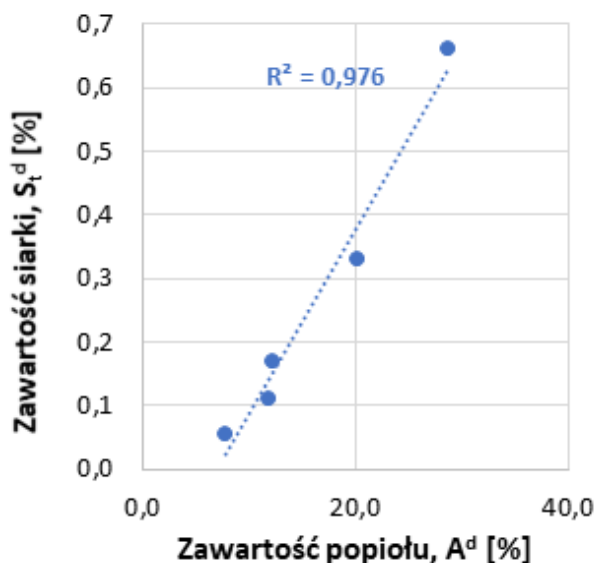
Badana zależność	Ilość próbek	Wartość krytyczna $F_{kr}$ ( $\alpha = 0,05$ )	Wartość testu $F$	$R$
$Hg^d$ od $S_t^d$	5	10,13	3,51	0,734
$Hg^d$ od $A^d$	5	10,13	5,98	0,816
$S_t^d$ od $A^d$	5	10,13	122	<b>0,988</b>



**Rys. 4.** Zależność między zawartością rtęci i siarki dla badanych próbek RDF (badania własne)



**Rys. 5.** Zależność między zawartością rtęci i popiołu dla badanych próbek RDF (badania własne)



**Rys. 6.** Zależność między zawartością siarki i popiołu dla badanych próbek RDF (badania własne)

## 4. Podsumowanie

Dla całej populacji badanych paliw alternatywnych istotny współczynnik korelacji porządku rang Spearmana uzyskano dla zależności między zawartością rtęci a zawartością popiołu i siarki (współczynniki korelacji liniowej były nieistotne). Niskie współczynniki korelacji należy tłumaczyć znaczącymi różnicami w pochodzeniu poszczególnych grup paliw oraz znaczną zmiennością parametrów w obrębie danej grupy.

Odnotowano istotną korelację liniową między zawartością rtęci a zawartością siarki w paliwach typu RDF ( $R = 0,444$ ) oraz w gumie i jej karbonizatach ( $R = 0,879$ ). Istotny współczynnik korelacji linowej odnotowano także dla zależności między zawartością rtęci i popiołu w tworzywach sztucznych ( $R = 0,899$ ).

Dla badanych w pracy próbek paliwa typu RDF, których pochodzenie były zbliżone, uzyskano zależność rosnącą między zawartością rtęci a zawartością siarki i popiołu oraz dodatkowo istotną korelację między zawartością siarki i popiołu ( $R = 0,988$ ). Może to wskazywać na występowanie rtęci i siarki w składnikach mineralnych, a ich usunięcie mogłoby obniżyć zawartość szkodliwych pierwiastków i poprawić jakość paliwa. Wymaga to jednak przeprowadzenia badań stosowanych.

## Podziękowania

Badania sfinansowano z Subwencji Badawczej Akademii Górniczo-Hutniczej nr 16.16.210.476.

## Literatura

- [1] Lombardi L., Carnevale E., Corti A., *A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste*, Waste Management 2015, 37, 26–44. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.11.010.
- [2] Fyffe J.R., Breckel A.C., Townsed A.K., Webber M.E., *Use of SRF residue as alternative fuel in cement production*, Waste Management 2016, vol. 47, 276–284. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.05.038.
- [3] Hilber T., Maier J., Scheffknecht G., Agraniotis M., Grammelis P., Kakaras E., Glorius T., Becker U., Derichs W., Schiffer H.P., De Jong M., Torri L., *Advantages and possibilities of solid recovered fuel co-combustion in the europeanenergy sector*, Journal of the Air & Waste Management Association 2007, 57(10), 1178–1189. DOI: 10.3155/1047-3289.57.10.1178.
- [4] del Zotto L., Tallini A., di Simone G., Moli-Nari G., Cedola L., *Energy enhancement of solid recovered fuel within systems of conventional thermal power generation*, Energy Procedia 2015, 81, 319–338. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.102.



- 
- [5] Skawińska A., Micek B., Hrabak J., *Ocena wartości opałowej oraz zawartości chloru i siarki w wybranych odpadach w aspekcie ich energetycznego wykorzystania*, *Ochrona Środowiska* 2017, 39(1), 39–43.
- [6] *WHO Mercury and health. World Health Organization, March 31.2017*, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health> (dostęp: 13.11.2020).
- [7] *BAT-LCP Commission Implementing Decision (EU) 2017/1442 of 31 July 2017 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for large combustion plants*, 2017.
- [8] Beckmann M., Pohl M., Bernhardt D., Gebauer K., *Criteria for solid recovered fuels as a substitute for fossil fuels-a review*, *Waste Management & Research* 2012, 30(4), 354–69. DOI: 10.1177/0734242X12441237.
- [9] Malinowski A., Chwiałkowski W., *Charakterystyka frakcji odpadów RDF z wybranych instalacji przetwarzania odpadów i przykład ich waloryzacji do paliwa gazowego i surowców chemicznych*, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2017, 19(4), 1–12.
- [10] Smędomski Ł., Skawińska A., *Physicochemical parameters of the investigated waste fuels*. 7<sup>th</sup> Waste-derived Fuels conference, Chorzów, Polska 14–16.03.2017, 2017.
- [11] Lee W.R., Eom Y., Lee T.G., *Mercury recovery from mercury-containing wastes using a vacuum thermal desorption system*, *Waste Manage* 2017, 60, 546–551. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.12.017.
- [12] Cholewiński M., *Badania paliw stałych pod kątem ograniczania emisji rtęci z bloków węglowych*, *Zeszyty Energetyczne*, T. 2. Problemy współczesnej energetyki, 65–81, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2015.
- [13] Hycnar J.J., Honysch K., Tora B., Budzyń S., *Charakterystyka fizykochemiczna wybranych paliw alternatywnych i ich mieszanin z paliwami węglowymi*, *Inżynieria Mineralna* 2017, 18(2), 201–206.