



Faustyna WIEROŃSKA-WIŚNIEWSKA¹, Dorota MAKOWSKA¹, Andrzej STRUGAŁA¹

Oznaczanie pierwiastków ekotoksycznych w gazach pochodzących ze spalania węgla

Streszczenie: Oznaczanie zawartości pierwiastków ekotoksycznych bezpośrednio w gazach spalinowych jest istotne z punktu widzenia określenia ich rzeczywistej emisji z procesów spalania. Ponadto, w przyjętych w 2017 roku konkluzjach BAT dla dużych obiektów energetycznego spalania, oprócz zaostrzenia norm emisji zanieczyszczeni do otoczenia tj. SO₂, NO_x, pyłów oraz ustanowienia pułapów emisyjnych dla m.in. rtęci, został wprowadzony obowiązek monitorowania rzeczywistej emisji pierwiastków toksycznych z procesów spalania z wykorzystaniem konkretnych metod analitycznych. W artykule dokonano przeglądu i zestawienia dostępnych metod badania zawartości pierwiastków w gazach spalinowych zgodnie z amerykańskimi, jak i europejskimi normami. Przeprowadzony przegląd literatury obejmował zarówno metody manualne, jak i automatyczne. Dokonano ponadto identyfikacji czynników wpływających na jakość uzyskanych wyników pomiarowych.

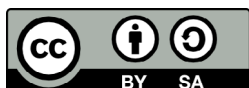
Słowa kluczowe: pierwiastki ekotoksyczne, węgiel, oznaczenie pierwiastków w gazie spalinowym

Determination of ecotoxic elements in flue gases from coal combustion

Abstract: The determination of the content of ecotoxic elements directly in flue gas is important for determining its actual emission from coal combustion. Moreover, in the BAT for large combustion plants conclusions adopted in 2017, apart from tightening of pollutants emission standards, i.e. SO₂, NO_x and dusts, and setting emission limits, among others, for mercury, the monitoring of the actual emission of toxic elements has been established with the use of specific analytical methods. The review and comparison of available methods of analyzing the content of elements in flue gases in accordance with American and European

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, Kraków;
e-mail: wieronsk@agh.edu.pl

Autor korespondencyjny: Faustyna Wierońska-Wiśniewska; e-mail: wieronsk@agh.edu.pl



© 2019. Autorzy. Jest to artykuł udostępniany w otwartym dostępie zgodnie z warunkami licencji międzynarodowej Creative Commons Uznanie autorstwa – Na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowa (CC BY-SA 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>), która zezwala na używanie, dystrybucję i reprodukcję na dowolnym nośniku, pod warunkiem, że artykuł jest prawidłowo cytowany.

standards has been presented in the article. Moreover, the factors influencing the quality of the obtained measurement results were identified.

Keywords: ecotoxic elements, coal, determination of the elements in the flue gas

Wprowadzenie

Pierwiastki ekotoksyczne stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz negatywnie oddziałują na organizm ludzki. W przewarżającej większości pierwiastki te i ich związki wykazują działanie kancerogenne. Ich znaczne ilości są uwalniane do atmosfery m.in. z procesów spalania węgla zarówno w energetyce zawodowej, jak i w przemyśle. Według danych literaturowych, z uwagi na dużą lotność, emisja rtęci z procesów spalania węgla może wynieść 1,22–15,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Burmistrz i in. 2016; Wang i in. 2010) w zależności od spalanej paliwa, kotła oraz zastosowanej instalacji do oczyszczania spalin. Pozostałe pierwiastki w większości łączą się z cząstkami popiołu lotnego, przez co zostają wyłapane w elektrofiltrze. Pomimo to ich emisja to otoczenia waha się w granicach poniżej 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nawet do 320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ w zależności od zastosowanego systemu oczyszczania spalin oraz badanego pierwiastka (tab. 1).

W ostatnich latach coraz większy nacisk kładzie się na zmniejszenie emisji toksycznych związków do atmosfery, poprzez poszukiwanie nowych, skuteczniejszych technik jej ograniczenia m.in. iniekcja sorbentów pylistych (Burmistrz i in. 2014; López-Antón i in. 2007).

TABELA 1. Emisja As, Pb, Cd i Zn do atmosfery z procesów spalania węgla [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] (opracowanie własne)

TABLE 1. As, Pb, Cd and Zn emissions to the atmosphere from coal combustion processes [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Instalacja	Pierwiastki ekotoksyczne [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				Źródło
	As	Pb	Cd	Zn	
PCB + SCR + ESP + WFGD + WESP	0,01	0,16	nb	0,82	Zhao i in. 2016
PCB + ESP	82,0	2,2	1,82	47	Reddy i in. 2005
PCB + ESP + WFGD	nb	70,2	0,2	nb	Deng i in. 2014
CFB + ESP	nb	154,6	0,7	nb	
PCB + FF + WFGD	nb	30,4	0,3	nb	
PCB + FF + WFGD	nb	101,1	0,3	nb	
PCB + SCR + ESP + WFGD	nb	320,3	1,2	nb	
PCB + SCR + ESP + WFGD	0,07	0,32	< 0,004	1,08	Zhao i in. 2018

nb – nie badano; PCB (*pulverized-coal boiler*) – kocioł pyłowy; ESP (*electrostatic precipitator*) – elektrofiltr; WFGD (*wet flue gas desulfurization*) – odsiarczanie spalin metodą mokrą; WESP (*Wet Electrostatic Precipitator*) – elektrofiltr mokry; CFB (*circulating fluidized bed*) – kocioł z cyrkulacyjną warstwą fluidalną; FF (*fabric filter*) – filtr workowy; SCR (*selective catalytic reduction*) – selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu.

Co więcej, przyjęte w 2017 roku konkluzje BAT ([UE 2017/1442 2017](#)) dla dużych obiektów energetycznych, oprócz zaostżenia norm emisji CO₂, NO_x, SO_x, pyłów oraz ustalenia limitów emisji rtęci do atmosfery, wprowadzają również konieczność pomiaru zawartości pierwiastków toksycznych (m.in. Hg, As, Pb, Cd, i Tl) bezpośrednio w gazie spalinowym. W przypadku spalania węgla częstotliwość wykonywania pomiaru zawartości Hg w spalinach zależy od całkowitej nominalnej mocy instalacji (dla bloków < 300 MW – raz na 6 miesięcy, bloki ≥ 300 MW – ciągle). Natomiast oznaczenie zawartości pozostałych pierwiastków powinno zostać przeprowadzone przynajmniej raz w roku, przy czym częstotliwość ta może ulec zmianie w zależności m.in. od zawartości pierwiastków ekotoksycznych w spalanej paliwie oraz zastosowanego układu oczyszczania spalin.

Aby określić rzeczywisty poziom emisji pierwiastków toksycznych do otoczenia, opracowany został szereg metod pomiarowych i norm, m.in. metody bazujące na poborze próbek gazu za pomocą sondy pomiarowej, usunięciu cząstek popiołu na filtrze oraz zaabsorbowaniu gazowych form pierwiastków toksycznych w szeregu płuczek z roztworami absorpcyjnymi. W przypadku oznaczania rtęci w spalinach można zastosować również automatyczne analizatory i systemy pomiarowe. Powyższe metody są w stanie oznaczyć badane pierwiastki okresowo lub w sposób ciągły.

1. Oznaczenie pierwiastków toksycznych w gazie spalinowym

1.1. Rtęć

Do oznaczenia rtęci bezpośrednio w gazie spalinowym opracowanych zostało kilka metod. Do głównych należą metody: manualne oraz z zastosowaniem automatycznych systemów pomiarowych pracujących w trybie ciągłym. Do pierwszej grupy zaliczyć można metody: 30B (US EPA), ASTM D 6784-02, EN13211 ([PN-EN 13211:2006](#); [ASTM D6784-02 2002](#); [EPA 30B 2017](#)). Metody te różnią się między sobą m.in. rodzajem oznaczanej rtęci (Hg całkowita bądź z oznaczeniem specjacji Hg), zastosowanym systemem poborowym, w tym rodzajem materiałów odpylających gaz oraz sorbujących rtęć z gazu. Zestawienie wybranych parametrów zostało zaprezentowane w tabeli 2. Każda z metod przed pomiarem wymaga przeczyszczenia układu i sprawdzenia jego szczelności. Po pomiarze określona zostaje zarówno ilość rtęci związana z cząstkami popiołu na filtrze oraz ilość Hg zaabsorbowana w płuczkach, jak i ilość Hg zaadsorbowana na elementach instalacji poborowej. W przypadku metody 30B ([EPA 30B 2017](#)) oznaczana jest jedynie ilość gazowej rtęci zaadsorbowanej w pułapkach z sorbentem.

Co prawda metody europejskie zostały opracowane do oznaczania Hg w gazach pochodzących ze spalania odpadów, to jednak umożliwiają one pomiary gazów odlotowych z innych źródeł, o ile spełniają określone wymagania dotyczące jakości badanego gazu (tab. 2).

W Europie druga grupa metod to tzw. metody AMS (Automatyczne Systemy Pomiarowe), dla których opis procedury zapewnienia jakości pomiarowej określa norma EN 14884 ([PN-EN 14884:2010](#)) i EN 14181 ([PN-EN 14181:2015-02](#)). Jedną z metod AMS jest metoda oparta na mokrej redukcji chemicznej i ciągłym oznaczaniu Hg za pomocą spektrofotometrycznej.

TABELA 2. Porównanie metod manualnych do poboru Hg z gazów spalinowych (opracowanie własne)

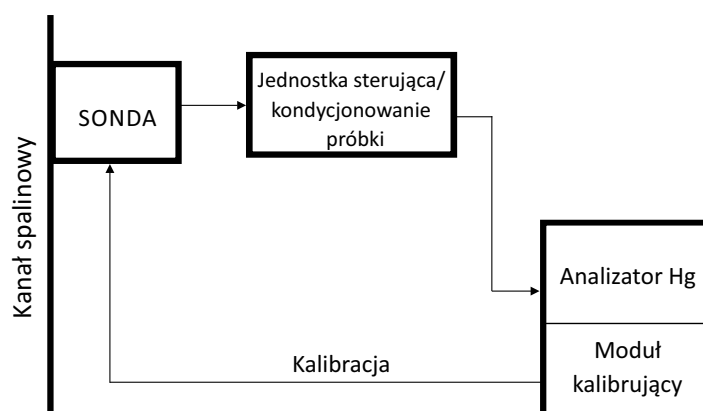
TABLE 2. Comparison of manual methods for Hg sampling from flue gases

Parametr	EN 13211 (PN-EN 13211:2006)	ASTM D 6784-02 (ASTM D6784-02 2002)	Metoda 30B (US EPA) (EPA 30B 2017)
Rodzaj oznaczanej rtęci	Hg _{tot}	Hg _{ash} , Hg ²⁺ , Hg ⁰ , Hg _{tot}	Hg ²⁺ , Hg ⁰
Tryb prowadzenia oznaczenia	manualny	manualny	manualny
Pobór próbek	okresowy (czas poboru dostosowany do warunków)	okresowy (określony czas pomiaru i objętość gazu)	okresowy (czas poboru: min 1 h, czas i objętość zależą od zawartości Hg)
Zakres oznaczanych stężeń Hg	0,001–0,5 mg/Nm ³	0,5–100 µg/Nm ³	nie podano
Warunki prowadzenia procesu	izokinetyczne* temperatura układu: o min 20°C wyższa niż temp. badanego gazu	izokinetyczne, temperatura układu: 120°C lub w temp. gazu	układ nie wymaga dodatkowego grzania
Wychwyt Hg	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (KMnO ₄ + H ₂ SO ₄ lub K ₂ Cr ₂ O ₇ + HNO ₃)	filtr + zestaw płuczek absorpcyjnych (KCl; HNO ₃ + H ₂ O ₂ ; KMnO ₄ + H ₂ SO ₄)	pułapki z sorbentem (np. węgiel aktywny modyfikowany halogenkami)
Oznaczenie zawartości Hg zaadsorbowanej na elementach aparatury poborowej	tak	tak	niewymagane
Dodatkowe wymagania	określony skład gazu. Metoda referencyjna dla systemów AMS	metoda referencyjna dla systemów Hg-CEMS	używana przy niewielkim zapyleniu, ze względu na zakłócenia od SO ₂ i NO _x stosowana po APCDs**, Metoda referencyjna dla systemów Hg-CEMS (faza gazowa)

* Dopuszcza się pomiar w warunkach nieizokinetycznych gdy zawartość rtęci całkowitej jest mniejsza niż 1 µg/m³.

** APCD (ang. *Air Pollution Control Devices*) – oznacza urządzenia stosowane w instalacji do kontroli zanieczyszczeń powietrza.

metru. Warto dodać, że standardową metodą odniesienia dla pomiarów automatycznych, jaka została zaproponowana w europejskich standardach, jest EN 13211. Podobne systemy również zostały opracowane w Stanach Zjednoczonych – system Hg-CEMS (*Mercury Continuous Emission Monitoring System*, rys. 1) (EPA no. 110489 2006). Wymogi dotyczące zapewniania jakości (QA/QC) w urządzeniach z powyższym systemem są szczegółowo określone w procedurze 5 (EPA Proc. 5 2017), natomiast metodami referencyjnymi dla tych systemów są: metody 29 (EPA 29 2017), 30A (określa oznaczenie rtęci całkowitej za pomocą metod instrumentalnych) (EPA 30A 2017), 30B (EPA 30B 2017) lub ASTM D6784-02 (ASTM D6784-02 2002). Ponadto zainstalowane urządzenia z systemu Hg CEMS powinny przejść testy certyfikujące (PS 12A (EPA PS 12A 2017) i 12B (EPA PS 12B 2017)). Takie układy ciągle mogą zostać zainstalowane w badanym obiekcie na stałe. Przykładem takiego układu jest analizator TEKRA, będący na wyposażeniu Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla (IChPW 2019). Co więcej, analizatory ciągle dobrze korelują z metodami manualnymi. Współczynnik korelacji r pomiędzy wynikami otrzymanymi przy wykorzystaniu analizatora TEKRA 3300 a wynikami uzyskanymi metodą 30B wynosi 0,999 (Tekran 2016).



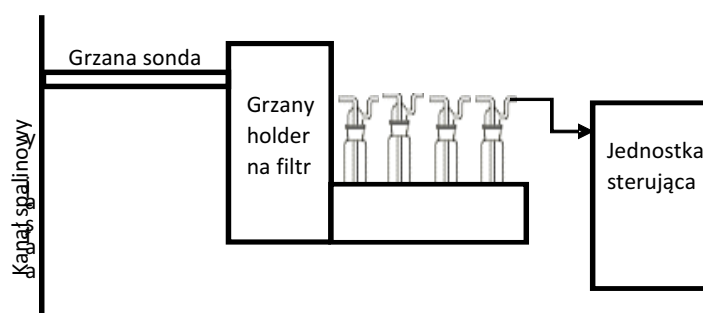
Rys. 1. Schemat Hg-CEMS (na podstawie Zhao i in. 2019)

Fig. 1. Diagram of the Hg-CEMS

1.2. Pierwiastki inne niż rtęć

W gazie spalinowym, oprócz rtęci, znajdują się też inne pierwiastki toksyczne. Oznaczenie zawartości 11 pierwiastków (Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V) biorąc pod uwagę wymogi konkluzji BAT powinny być prowadzone zgodnie z normą EN 14385 (PN-EN 14385:2005). Opisuje ona manualny, okresowy pobór gazów bezpośrednio z kanałów spalinowych w sposób izokinetyczny. Gaz pobierany jest przy pomocy grzanej sondy, następnie cząstki stałe odpylone zostają na filtrze, natomiast gazowe formy pierwiastków pochłaniane są w roztworach absorbujących (3,3% HNO_3 + 1,5% H_2O_2). Zakres stężeń mierzalnych dla każdego z badanych pierwiastków według tej metody wynosi 0,005–0,5 mg/Nm^3 .

Na podobnych zasadach oparta jest amerykańska metoda 29 (EPA 29 2017), przy czym oprócz powyższych pierwiastków (bez V) umożliwia oznaczenie Ba, Be, P, Se, Ag i Zn. Pomimo że obie metody są podobne, różnią się m.in. w stężeniu zastosowanych odczynników w roztworach absorbujących: stężenie HNO_3 i H_2O_2 w metodzie 29 (EPA 29 2017) wynosi odpowiednio 5 i 10%. Ponadto, metoda 29 nie zawiera wytycznych dotyczących jakości badanego gazu, w przeciwieństwie do normy europejskiej, w której podane zostały zakresy takich składników gazu jak m.in: SO_2 , NO_x , O_2 , CO_2 , oraz temperatura gazu. Uproszczony schemat oznaczania pierwiastków w gazach metodami manualnymi wykorzystującymi system płuczkowy zaprezentowany został na rysunku 2. Ilość płuczek zależy od zastosowanej metody badawczej.



Rys. 2. Uproszczony schemat poboru próbek metodami manualnymi z wykorzystaniem płuczek (na podstawie EPA 29 2017)

Fig. 2. Simplified scheme of manual sampling with the use of scrubbers

2. Parametry wpływające na oznaczenie pierwiastków toksycznych w spalinach

2.1. Temperatura spalin a temperatura układu pomiarowego

Jednym z istotniejszych parametrów, jakie mogą wpłynąć na oznaczenie pierwiastków w gazach spalinowych, jest ich temperatura w miejscu poboru oraz temperatura, którą utrzymujemy w instalacji. Ma to szczególne znaczenie, jeżeli badanie będzie odbywać się w miejscu o dużym zapyleniu (przed urządzeniami odpylającymi), gdzie temperatura może wynieść powyżej 200°C . Jeżeli temperatura układu poborowego będzie niższa niż temperatura spalin pierwiastki mniej lotne od rtęci, tj. As, Pb, Cu, Tl w miarę spadku temperatury w instalacji poborowej będą się osadzać na elementach instalacji albo sorbować na cząstkach popiołu lotnego. W takim przypadku po zakończeniu poboru istotne jest dokładne przemycie np. roztworem HNO_3 wszystkich elementów instalacji, z którymi miał styczność gaz i poddanie go badaniu na zawartość pierwiastków toksycznych. Aby zmniejszyć wpływ

spadku temperatury w instalacji można dostosować urządzenie, tak aby jego temperatura pracy odpowiadała temperaturze gazu spalinowego.

2.2. Wilgotność spalin

Instalacja poborowa powinna pracować w temperaturze powyżej punktu rosy, aby zapobiegać wykrapaniu się wody na sondzie czy filtrze. Zgodnie z metodami manualnymi, które wykorzystują sorpcje gazowych form pierwiastków toksycznych, zastosowane w tym celu płuczki powinny znajdować się w temperaturze poniżej 30°C, aby zapobiec nadmiernemu odparowywaniu roztworów. Takie obniżenie temperatury spowoduje wykrapanie się pary wodnej w tym miejscu, co może spowodować znaczne rozcieńczenie roztworu absorpcyjnego w pierwszych płuczkach, co może mieć wpływ na skuteczność sorpcyjną pierwiastków toksycznych a także na ich późniejszą analizę ilościową w roztworze. W związku z czym duże zawilgocenie gazu wymusza zastosowanie dodatkowej pustej płuczki (w celu kondensacji pary wodnej) przed właściwym zestawem płuczek.

2.3. Postępowanie z roztworem $KMnO_4$ po poborze

W celu oznaczenia rtęci wykorzystuje się m.in. roztwór zawierający $KMnO_4$. Roztwór $KMnO_4/H_2SO_4$ jest dość niestabilny. W miarę upływu czasu z roztworu zaczyna wytrącać się MnO_2 , co skutkuje spadkiem właściwości utleniających roztworu. Może to prowadzić do zmniejszenia się skuteczności sorpcyjnych względem rtęci elementarnej (Hara 1975). Dlatego istotne jest przygotowanie roztworu najlepiej w tym samym dniu poborowym. Ponadto Hara (Hara 1975) zaobserwował, że wraz z wydłużającym się czasem przechowywania roztworu, rtęć w nim zawarta w coraz większej ilości adsorbuje się na powstającym na ściankach MnO_2 . Ma to znaczenie przy pomiarze zawartości rtęci w tej próbce, ponieważ czym dłużej próbka roztworu będzie przechowywana, tym więcej rtęci zostanie zaadsorbowane na ściankach naczynia, powodując zaniżenie wyniku zawartości Hg w roztworze.

Podsumowanie

Analiza zawartości pierwiastków toksycznych w gazach spalinowych pozwala wyznaczyć poziom emisji tych pierwiastków do atmosfery, m.in. ze spalania paliw stałych. Umożliwia to określenie wielkości emisji szkodliwych pierwiastków i ich związków w zależności od różnych układów spalania i oczyszczania spalin oraz rodzaju spalanego paliwa. Takie pomiary są nie tylko przydatnym narzędziem w szacowaniu rzeczywistej emisji pierwiastków ekotoksycznych, ale stanowią również istotne źródło informacji przydatnych pod kątem technologicznym.

Dobór odpowiedniej metody poboru oraz analizy uzależniony jest od założonego celu przeprowadzenia pomiarów oraz częstotliwości ich wykonywania. W przypadku ozna-

czania Hg znaleźć można metody automatyczne, które są w stanie określić jej zawartość w gazie w sposób ciągły. Wyniki uzyskane metodami automatycznymi są spójne z wynikami z metod manualnych. Zastosowanie metod automatycznych wiąże się jednak z dużymi kosztami inwestycyjnymi. Ponadto metody manualne są nadal metodami referencyjnymi. W przypadku pozostałych pierwiastków ich stężenie określa się metodami manualnymi (okresowymi), które różnią się zasadniczo jedynie stężeniem zastosowanych roztworów płuczkowych. Uzyskanie wiarygodnych wyników tymi metodami zależy od szeregu czynników. Wykonując takie pomiary, należy mieć na uwadze wpływ zmiennych warunków panujących w gazie, uwzględniając temperaturę zarówno panującą w kanale spalinowym, jak i układzie poborowym, wilgotność gazu spalinowego oraz poziom jego zapylenia.

Literatura

- ASTM D6784-02 2002, Standard Test Method for Elemental, Oxidized, Particle-Bound and Total Mercury in Flue Gas Generated from Coal-Fired Stationary Sources (Ontario Hydro Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002. [Online] www.astm.org [Dostęp: 1.08.2019].
- Burmistrz, i in. 2014. Usuwanie rtęci z gazów spalinowych. Instalacja demonstracyjna oparta na iniekcji sorbentów pylistych. *Przemysł Chemiczny* 93/12, s. 2014–2019.
- Burmistrz, i in. 2016. Lignites and subbituminous coals combustion in Polish power plants as a source of anthropogenic mercury emission. *Fuel Processing Technology* 152, s. 250–258.
- Deng, i in. 2014. Emission characteristics of Cd, Pb and Mn from coal combustion: Field study at coal-fired power plants in China. *Fuel Processing Technology* 126, s. 469–475
- EPA 29 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Method 29 – Metals Emissions from Stationary Sources, Determination of metals emissions from stationary sources, 2017.
- EPA 30A 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Method 30A – Mercury Instrumental Procedure, Determination of total vapor phase mercury emissions from stationary sources (instrumental analyzer procedure), 2017.
- EPA 30B 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Method 30B – Mercury Sorbent Trap Procedure, Determination of total vapor phase mercury emissions from coal-fired combustion sources using carbon sorbent traps, 2017.
- EPA no. 110489 2006, U.S. Environmental Protection Agency, Long-Term Field Evaluation of Mercury (Hg) Continuous Emission Monitoring Systems: Coal-Fired Power Plant Burning Eastern Bituminous Coal and Equipped With Selective Catalytic Reduction (SCR), Electrostatic Precipitator (ESP), and Wet Scrubber: Field Activities From November 2004 to September 2005, Final Report, EPA Contract GS-10F-0127J MRI Project No. 110489 November 29, 2006.
- EPA Proc. 5 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Procedure 5. Quality assurance requirements for vapor phase mercury continuous emissions monitoring systems and sorbent trap monitoring systems used for compliance determination at stationary sources, 2017.
- EPA PS 12A 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Performance Specification 12A for Mercury, Specifications and test procedures for total vapor phase mercury continuous emission monitoring systems in stationary sources, 2017.
- EPA PS 12B 2017, US EPA, Air Emission Measurement Center (EMC), Performance Specification 12B for Mercury – Sorbent Trap, Specifications and test procedures for monitoring total vapor phase mercury emissions from stationary sources using a sorbent trap monitoring system, 2017.
- Hara 1975, Capture of mercury vapor in air with potassium permanganate solution, *Industrial Health*, 13 (1975) 243.
- ICHPW 2019, Analizator rtęci TEKRAAN w Łaziskach, artykuł ze strony internetowej Chemicznej Przeróbki Węgla [Online] <http://www.ichpw.pl/blog/2015/08/20/analizator-rteci-tekraan-w-laziskach/> [Dostęp: 15.07.2019].

- López-Antón, i in. 2007. Retention of arsenic and selenium compounds present in coal combustion and gasification flue gases using activated carbons. *Fuel Processing Technology* 88, s. 799–805.
- PN-EN 13211:2006, Jakość powietrza – Emisja ze źródeł stacjonarnych – Manualna metoda oznaczania stężenia rtęci ogólnej, 2006.
- PN-EN 14884:2010, Jakość powietrza – Emisja ze źródeł stacjonarnych – Oznaczanie rtęci całkowitej: automatyczne systemy pomiarowe, 2010.
- PN-EN 14181:2015-02, Emisja ze źródeł stacjonarnych – Zapewnienie jakości automatycznych systemów pomiarowych, 2015.
- PN-EN 14385:2005, Emisja ze źródeł stacjonarnych – Oznaczanie ogólnej emisji As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl i V, 2005.
- Reddy, i in. 2005. Evaluation of the emission characteristics of trace metals from coal and fuel oil fired power plants and their fate during combustion. *Journal of Hazardous Materials* B123, s. 242–249.
- Tekran 2016 – Mercury regulations and measurement in flue gases, prezentacja multimedialna, Tekran Instruments Corporation, [Online] <https://www.tekran.com/mercury-science/expert-corner/> [Dostęp: 04.09.2019].
- UE 2017/1442 2017, DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE, 2017.
- Wang, i in. 2010. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Atmos. Chem. Phys.* 10, s. 1183–1192.
- Zhao, i in. 2016. Migration and Emission Characteristics of Trace Elements in a 660 MW Coal-Fired Power Plant of China. *Energy Fuels* 30, 7, s. 5937–5944.
- Zhao, i in. 2018. Emission characteristic and transformation mechanism of hazardous trace elements in a coal-fired power plant. *Fuel* 214, s. 597–606.
- Zhao, i in. 2019. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* 73, s. 26–64.

