

INSTALACJA MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN W EC SIEKIERKI

Adam BARTOSZEK, Leszek OBLĄG
RAFAKO S.A.
ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz
adam.bartoszek@rafako.com.pl, leszek.oblag@rafako.com.pl

STRESZCZENIE

Niniejszy referat obejmuje prezentację ogólnej koncepcji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną, jaką zastosowano w MIOS EC Siekierki, wraz z omówieniem genezy wyboru komponentów wchodzących w skład MIOS, zastosowanych w instalacji podgrzewu spalin oczyszczonych wymienników z medium pośrednim, instalacji oczyszczania ścieków ze szczególnym uwzględnieniem przyczyn zastosowania filtrów piaskowych i węglowych i ich wpływu na osiągnięte parametry ścieków oczyszczonych w kontekście wymogów obowiązujących przepisów, a także instalacji odwadniania gipsu a w szczególności, jakości gipsu powstającego w procesie odsiarczania spalin.

1. Instalacja Mokrego Odsiarczania Spalin

1.1. Opis instalacji

Przedmiotem podpisanej umowy w czerwcu 2008 roku była realizacja, w formule „pod klucz”, kompletnego Obiektu składającego się z 2 Instalacji Mokrego Odsiarczania Spalin (MIOS) z kotłów OP430 – K14, K15 i WP200 – K16 oraz WP120 – K5, K6, K7, OP430 – K10 i OP380 – K11, wraz z kompletną gospodarką pomocniczą i trójprzewodowym kominem H200.



Rys. 1. Widok na EC Siekierki

Podstawowe jednostki wytwórcze EC Siekierki to cztery bloki, w tym trzy ciepłownicze o mocy 105 MW każdy oraz jeden kondensacyjny z upustem ciepłowniczym o mocy 125 MW. Część kolektorową stanowią cztery kotły parowe i pięć turbin. Dodatkowymi jednostkami, z pracy których korzystamy zimą przy bardzo niskich temperaturach, jest sześć kotłów wodnych.

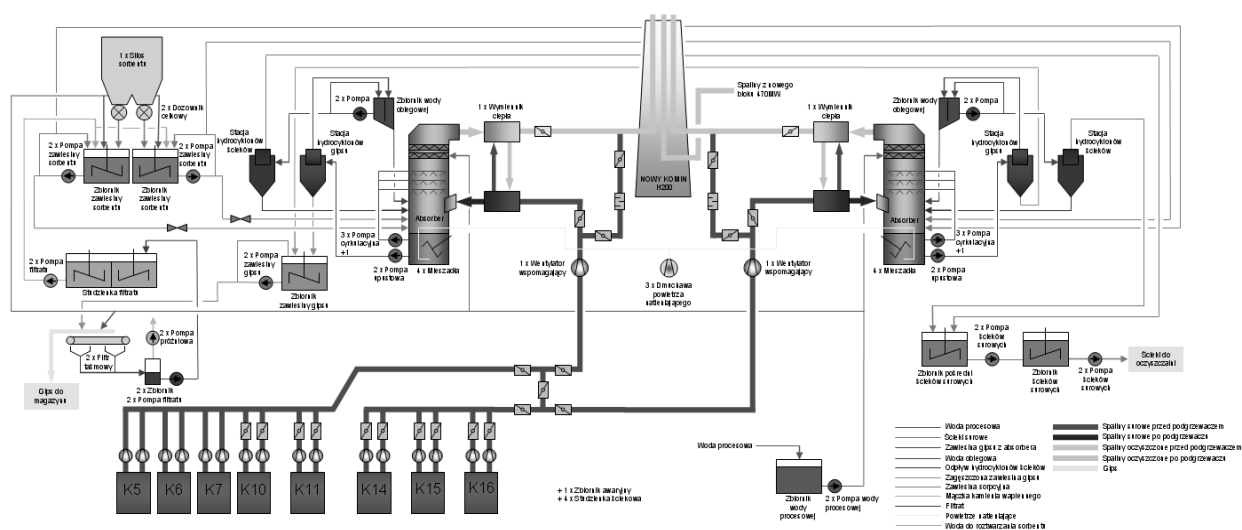
Inwestycja MIOS jest największą tego typu inwestycją realizowaną w polskich elektrociepłowniach. W efekcie realizacji inwestycji w 2012 roku 80% mocy produkcyjnych jest odsiarczane. Technicznie instalacja obsługuje 8 z 14 zainstalowanych w EC Siekierki kotłów. Instalacja posiada 2 wieże zraszające (absorbery), w których oczyszczane są spaliny. Substancją wiążącą dwutlenek siarki jest zawieszina mączki kamienia wapiennego, a produktem reakcji jest gips. Otrzymany gips wykorzystywany jest w przemyśle budowlanym, zastępując gips kopalny [1].

RAFAKO, realizując Instalację Mokrego Odsiarczania w EC Siekierki, zaprojektowało kompletny układ technologiczny w oparciu o mokrą metodę wapienno-gipsową. W technologii tej, jako sorbent zastosowana została mączka kamienia wapiennego, a wskutek reakcji powstaje gips – produkt końcowy, nadający się do dalszego zastosowania przemysłowego.

Instalacja znajduje się w ciągu spalin za odpylaczami spalin (elektrofiltry) i obejmuje jako istotne składniki:

- system kanałów spalin wraz z wentylatorami wspomagającymi,
- absorbery ze strefą absorpcji, strefą utleniania i oddzielaczem kropel,
- wymienniki ciepła zapewniające podgrzew spalin kierowanych do komina
- węzeł przygotowania sorbentu,
- węzeł przeróbki produktu końcowego z magazynem zawierającym strefę na składowanie gipsu pozaklasowego z niezależną instalacją załadunkową,
- węzeł oczyszczania ścieków wraz z instalacją załadunku odwodnionego szlamu do kontenerów transportowych,
- trójprzewodowy komin H200

Na rys. 2 przedstawiono w sposób poglądowy główne składowe zrealizowanej Instalacji w EC Siekierki

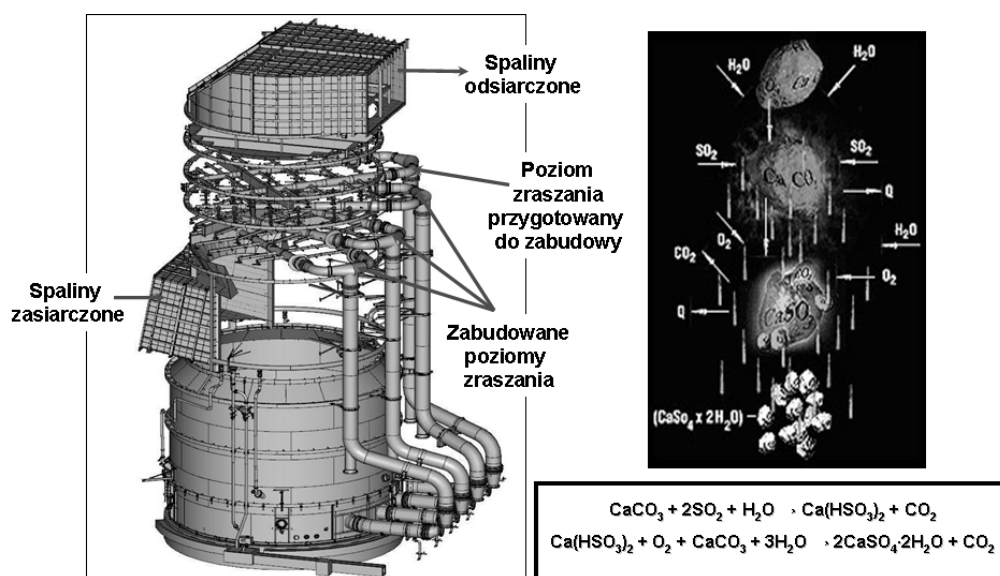


Rys. 2. Schemat poglądowy MIOS w EC Siekierki

W celu usunięcia SO₂ ze spalin w absorberze następuje ich intensywnie przemycie cieczą płuczącą zawierającą wodę i węglan wapnia (sorbent). Dwutlenek siarki (SO₂) rozpuszcza się przy tym w wodzie i reaguje w obecności tlenu z sorbentem tworząc gips. Instalację wyróżnia prosty przebieg procesu, na który składają się następujące operacje jednostkowe:

- wprowadzenie i dodawanie świeżej cieczy płuczącej,
- absorpcja SO₂ i reakcja do siarczynu wapnia,
- utlenienie siarczynu wapnia do siarczanu,
- krystalizacja i wytrącenie gipsu z cieczy płuczącej.

Podstawowe reakcje wraz z przestrzennym modelem absorbera, z pokazanym czwartym poziomem, możliwym do zaimplementowania w przypadku zmiany przepisów dotyczących dopuszczalnej emisji SO₂ do atmosfery (w tym celu wykonano i zaślepiono króćce ssawny i tłoczny oraz zarezerwowano miejsce w budynku na dodatkowe pompy a w absorberach – na dodatkowy poziom zraszania) przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Poglądowy model absorbera oraz podstawowe reakcje w nim zachodzące

Odwodniony gips z obydwu zbudowanych w EC Siekierki instalacji odsiarczania kierowany jest do nowowzbudowanego magazynu, a ścieki – do wspólnej oczyszczalni ścieków. W tabeli 1 podano podstawowe parametry techniczne jednego układu odsiarczania.

Tabela 1. Podstawowe projektowe dane techniczne jednego absorbera w MIOS

Parametr	Jedn.	Maksymalny Gwarancyjny	Nominalny Graniczny Dolny	Minimalny Graniczny Górny
Strumień spalin surowych	m ³ /h s.wilg.	1 550 000	1 200 000	280 000
Projektowa temp. spalin surowych (przed chłodnicą)	°C	150,2	148,7	110
Projektowa temp. spalin oczyszczonych (przed podgrzewaczem)	°C	52,6	52,8	48,8
Rzeczywisty strumień spalin surowych przed chłodnicą	m ³ /h	2 407 289	1 866 434	385 066
Strumień spalin oczyszczonych	m ³ /h s.wilg.	1 661 718	1 290 715	291 886
Strumień zużycia mączki kam. wapiennego (2 linie)	kg/h	10 937	12 692	651
Strumień produkowanego gipsu (2 linie)	kg/h	16 117	20 320	929
Strumień wyprowadzonych ścieków (2 linie)	m ³ /h	38,4	29,8	3,5
Strumień zapotrzebowania wody (1 linia)	m ³ /h	110	88	21

1.2. Kanały spalin MIOS

Spaliny doprowadzane są do absorberów kanałami spalin a elementem wymuszającym przepływ i pokonującym dodatkowe opory przepływu są 2 wentylatory wspomagające o wydajności 110% nominalnej – po jednym dla każdej z nitek odsiarczania.

Wentylatory są wyposażone w układy regulacji przepływu, co zapewnia zdolność dopasowania się instalacji do zmiennych ilości spalin, szczególnie pomiędzy zapotrzebowaniem zimowym i letnim, charakterystycznym dla pracy EC.

Spaliny po procesie mokrego odsiarczania są odprowadzane do dwóch przewodów nowego komina H200. Każdy z absorberów posiada indywidualne połączenie z odpowiednim przewodem kominowym. Układ kanałów spalin posiada również obejścia absorberów z dodatkowym wyposażeniem, jakim jest tłumik hałasu, zabudowany wewnątrz każdego kanału obejściowego. Celem tłumików jest ograniczenie emisji poziomu akustycznego dźwięku na granicy działki do wymagalnego prawem poziomu.

Na rys. 4 przedstawiono zdjęcie zrealizowanych kanałów spalin w rejonie nowego komina H200.



Rys. 4. Kanały spalin w MIOS

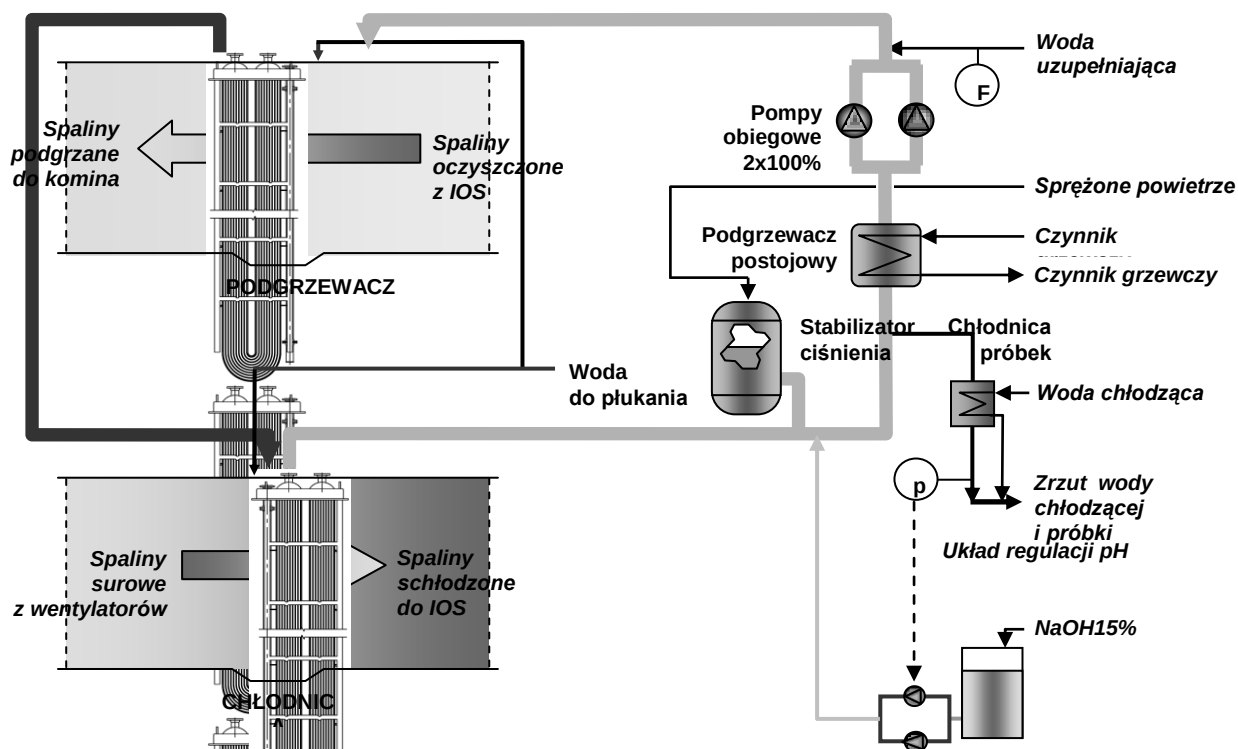
1.3. Instalacja chłodzenia i podgrzewu spalin

W MIOS spaliny opuszczające absorber przed wlotem do komina są ogrzewane ciepłem pozyskanym ze spalin surowych. Podgrzanie spalin oczyszczonych zapewnia ich lepszy unos i ogranicza zjawisko rosenia w otoczeniu komina (zjawisko to jest typowe szczególnie dla tzw. mokrych kominów), a także pozwoliło na zastosowanie wymurówki ceramicznej w nowowyprowadzonym kominie

W skład zaprojektowanych i dostarczanych dla MIOS EC Sieierki instalacji weszły dwa systemy wymiany ciepła odrębnie dla każdej nitki odsiarczania.

Wymienniki ciepła dla MIOS w EC Sieierki zostały dostarczone jako kompletne systemy. Każdy z systemów składa się z dwóch rodzajów wymienników ciepła wykonanych z przeznaczeniem do schładzania spalin surowych (6 modułów) oraz do podgrzewania spalin oczyszczonych (7 modułów), połączonych ze sobą poprzez system rurociągów zamkniętego układu cyrkulacji wody i postojowy układ podgrzewu, stosowany w zimowych warunkach pracy. Woda obiegowa krążąca w układzie, jako medium pośredniczące, transportuje ciepło pomiędzy układami wymiany ciepła: zostaje podgrzana w chłodnicy spalin, zabudowanej (przed absorberem MIOS) w kanale spalin surowych, a następnie w sposób kontrolowany

przepływa do podgrzewacza spalin, zabudowanego (za absorberem MIOS) w kanale spalin już oczyszczonych, gdzie oddaje ciepło podgrzewając spaliny oczyszczone (rys. 5).



Schemat wymiany ciepła w chłodnicy i podgrzewaczu

W trakcie eksploatacji, z uwagi na włóknistą strukturę teflonowych rurek wymiennika, dochodzi do przemieszczania się kwasu do czynnika pośredniego. Ponadto kondensacja pary wodnej ze spalin wilgotnych (z powodu tworzenia się wodnych roztworów kwasów) w połączeniu z lotnym popiołem może powodować zatykanie się przestrzeni międzyrurowych w wiązkach wymienników oraz blokowanie się przekładek prowadzących, niezbędnych przy zmianach wydłużeń termicznych. Aby usunąć te zanieczyszczenia z wewnętrznych powierzchni chłodnicy spalin zastosowano okresowe czyszczenie przy pomocy wody procesowej o niskim ciśnieniu, a dla utrzymania stałej wartości pH w medium pośrednim zastosowano układ korekty przez dozowanie roztworu NaOH.

Cechy charakterystyczne wymiennika ciepła z medium pośrednim:

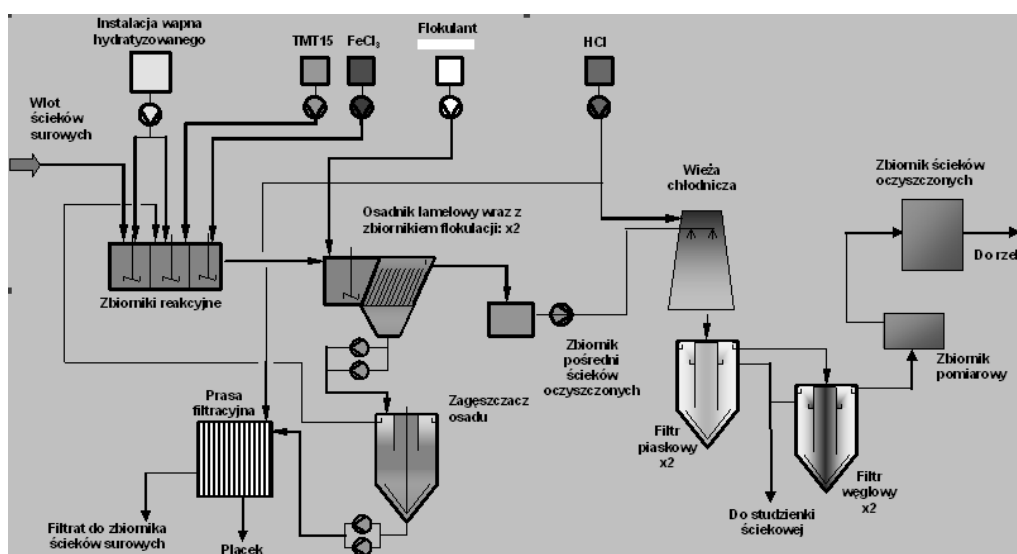
- spaliny przed wprowadzeniem do absorbera zostają schłodzone,
- brak przecieków – brak kontaktu spalin surowych ze spalinami odsiarczonymi,
- możliwość usytuowania schładzacza i podgrzewacza w odrębnej lokalizacji dając możliwość swobodnego prowadzenia kanałów spalin, bez konieczności rozbudowy konstrukcji, jak to ma miejsce przy zabudowie np. podgrzewacza obrotowego,
- zastosowanie pakietów rur z tworzyw fluorowych pozwala na zapobieżenie korozji na skutek kontaktu z kwasem siarkowym wykraplanym w trakcie schładzania spalin, a także prowadzenie procesu wymiany ciepła w temperaturach poniżej kwasowego punktu rosy,
- dyfuzja jonów siarkowych w trakcie wymiany ciepła przez niejednorodną strukturę materiału fluorowego przyczynia się do konieczności stałego uzupełniania wody zasilającej oraz stosowania NaOH w celu utrzymania odpowiedniego poziomu pH w wodzie krążącej w układzie wymiany ciepła.

1.4. Instalacja oczyszczania ścieków

Ścieki z MIOS uzdatniane są w mechaniczno-chemicznej oczyszczalni ścieków. Ścieki podlegają oczyszczeniu i neutralizacji celem przepompowania do odbiornika ścieków. Oczyszczalnia ścieków w MIOS EC Siekierki (rys. 6) została zaprojektowana na następujące maksymalne przepływy:

- Etap 1: 23,05 m³/h przepływ z jednej instalacji absorpcyjnej
- Etap 2: 46,10 m³/h przepływ z dwóch instalacji absorpcyjnych
- Etap 3: 73,30 m³/h przepływ z trzech instalacji absorpcyjnych (Nowy Blok).

W przypadku przepływu maksymalnego (35 m³/h) przepływ może się odbywać wyłącznie poprzez jeden zbiornik flokulacji/separator lamelowy/filtr piaskowy/filtr węglowy. Drugi rurociąg można wówczas odciąć przepustnicą. Zapewnia to oszczędność energii, środków chemicznych, węgla aktywnego, piasku oraz pozwala zaoszczędzić na konserwacji.



Rys. 6. Schemat poglądowy instalacji oczyszczania ścieków MIOS

Ścieki, które nieprzerwanie produkowane są przez MIOS są oczyszczane w następujących etapach technologicznych:

- Neutralizacja i wytrącanie metali ciężkich,
- Koagulacja, flokulacja i separacja zawiesin stałych,
- Odwadnianie wytrąconego osadu,
- Kontrola końcowa ścieków oczyszczonych.

„Doczyszczanie” ścieków za pomocą filtrów piaskowych i węglowych

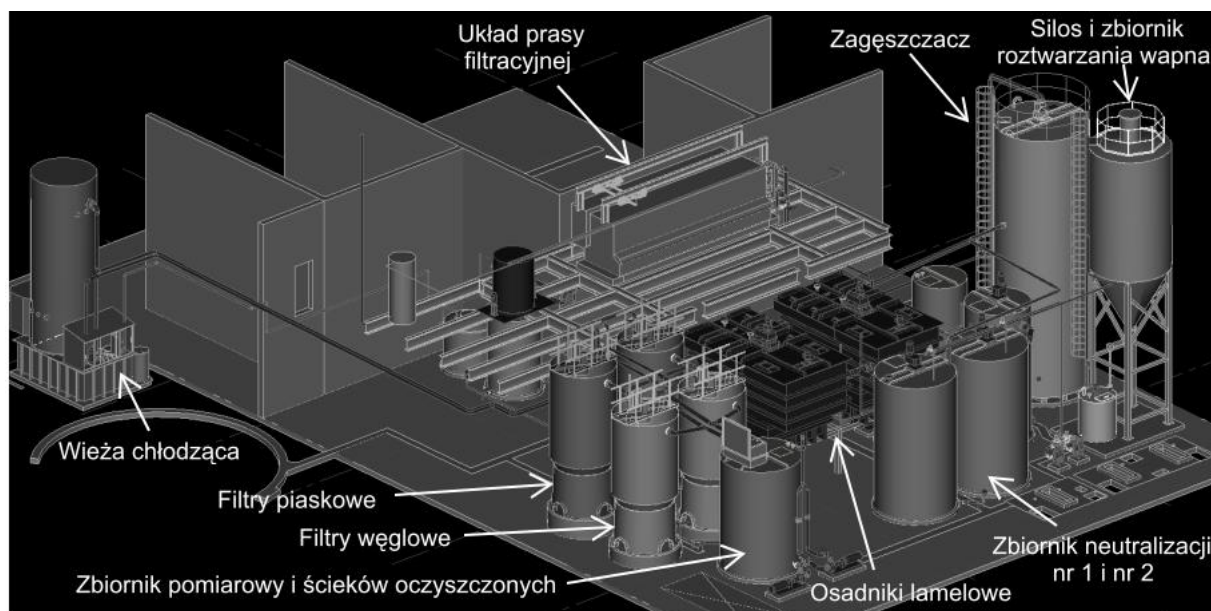
Wysoka wartość takich parametrów jak CHZT, BZT₅, azot amonowy, azot azotanowy, azot azotynowy w ściekach za MIOS nie wynika z procesów chemicznych bądź biologicznych zachodzących w MIOS, ale przede wszystkim z procesu zagęszczania, który następuje w wyniku odparowania w spalinach wody. Wartość podanych parametrów jest funkcją stopnia zagęszczania jaki następuje w MIOS (czyli stosunku strumienia wody do strumienia ścieków) oraz wartości tych parametrów w dostarczanej wodzie procesowej.

Typowa mechaniczno-chemiczna oczyszczalnia ścieków, jaką stosuje się w MIOS, nie jest przewidywana do redukcji podanych parametrów.

Duża zawartość CHZT i BZT₅ w wodzie procesowej głównie w okresie letnim pociąga za sobą konieczność wyprowadzania większego strumienia ścieków z MIOS dla dochowania

wymaganego stężenia wylotowego. Przy wysokich stężeniach CHZT w wodzie procesowej dochowanie stężenia CHZT w ściekach oczyszczonych bez stosowania specjalnych środków nie będzie możliwe.

Z uwagi na wymogi formalne obowiązujących przepisów oczyszczalnia została wyposażona w dodatkowe filtry piaskowe i węglowe typu DYNASAND pozwalające na „doczyszczanie” ścieków.



Rys. 7. Lokalizacja urządzeń w budynku oczyszczalni ścieków – model przestrzenny

Przeprowadzone podczas pomiarów gwarancyjnych analizy jakości ścieków oczyszczonych potwierdziły odpowiedni dobór oraz funkcjonalność zastosowanych urządzeń (tabela 2).

Tabela 2. Wyniki analizy ścieków z MIOS

Nazwa	Jednostka	Ścieki surowe	Ścieki przed filtrami	Ścieki oczyszczone	Norma ¹⁾	Kontrakt realizacji MIOS ²⁾
Odczyn pH	-	6,59	9,41	8,85	6,5-9,0	6,5-9,0
Zawiesina ogólna	mg/dm ³	1825	466	8,2	35	35
ChZT	mgO ₂ /dm ³	256	147	95,5	< 125	< 125
BZT ₅	mgO ₂ /dm ³	17	11,1	2,3	< 25	< 25
Żelazo ogólne	mg/dm ³	0,029	< 0,005	< 0,005	< 10	< 10
Azot amonowy N _{NH4}	mg/dm ³	5,73	4,53	3,48	< 10	- ³⁾
Azot azotanowy N _{NO3}	mg/dm ³	63,2	68,5	49,5	< 30	- ³⁾
Azot azotynowy N _{NO2}	mg/dm ³	0,33	0,941	1,19	< 1	- ³⁾
Azot ogólny	mg/dm ³	73,85	78,241	57,87	< 30	- ³⁾
Chlorki (Cl ⁻)	mg/dm ³	12 975	12 975	11 108	<35 000	<35 000
Fluor (P)	mg/dm ³	4,43	3,27	3,28	< 25	< 25
Siarczany (SO ₄ ²⁻)	mg/dm ³	974	1 006	868	2000	2000
Cynk	mg/dm ³	0,914	< 0,001	< 0,001	< 2,0	< 2,0
Kadm	mg/dm ³	0,028	0,002	0,002	< 0,40	< 0,40
Miedź	mg/dm ³	0,03	0,005	< 0,001	< 0,50	< 0,50
Ołów	mg/dm ³	0,003	< 0,001	< 0,001	< 0,50	< 0,50
Nikiel	mg/dm ³	0,265	0,008	0,008	< 0,50	< 0,50
Chrom (Cr ⁺⁶)	mg/dm ³	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,10	< 0,10
Rtęć	mg/dm ³	0,000624	0,00023	0,000079	< 0,06	< 0,06
Arsen	mg/dm ³	0,007	0,006	0,006	< 0,10	< 0,10
OWO	mgC/dm ³	19,2	15,3	14	< 30	< 30

¹⁾ Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24.07.2006r, Dz.U.06.137,984 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wyprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szkodliwych dla środowiska wodnego.

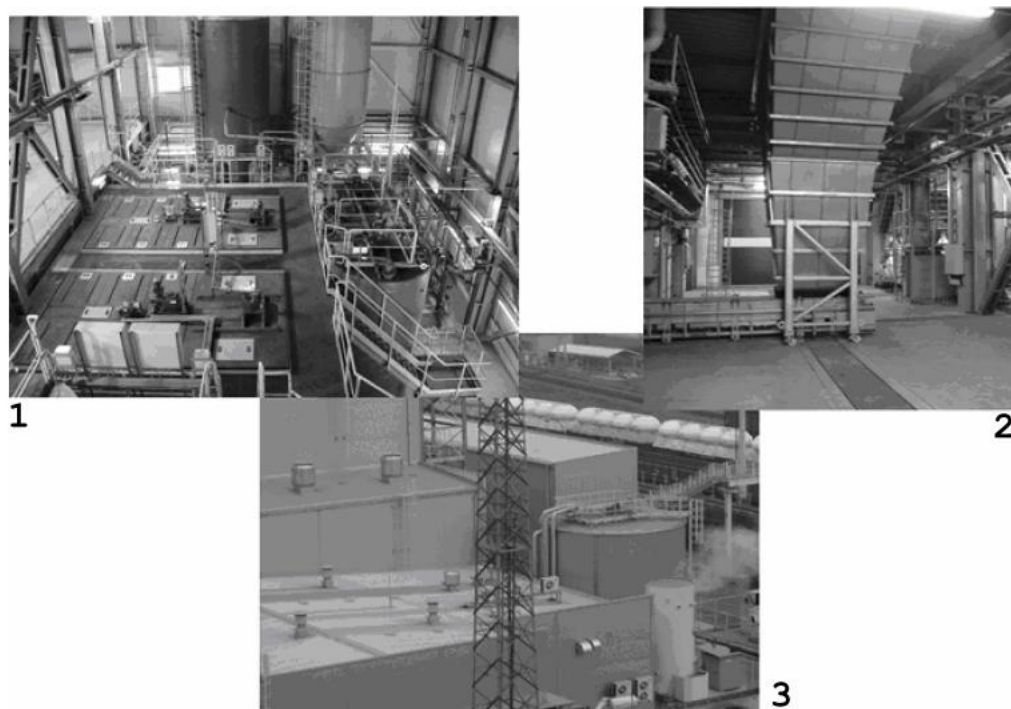
²⁾ Kontrakt na budowę instalacji mokrego odsiarczania spalin w Elektrociepłowni Siekierki.

³⁾ Nie dotyczy zakładów i instalacji ubiegających się o pozwolenie zintegrowane. Dla takich zakładów najwyższa dopuszczalna wartość wskaźnika będzie uzależniona od stosowanej technologii oraz lokalizacji zakładu.

Zastosowanie filtrów piaskowych i węglowych pozwoliło na usunięcie zawiesiny z ścieków surowych z poziomu 1825 mg/dm^3 do wartości $8,2 \text{ mg/dm}^3$, podobnie wartości CHZT zostały zmniejszone z 256 mg/dm^3 , w ściekach surowych do wartości $95,5 \text{ mg/dm}^3$, w ściekach oczyszczonych. Zaprezentowane w tabeli 2 wyniki pokazują również stopień usunięcia w/w zanieczyszczeń z ścieków po zastosowaniu tylko procesów chemicznego strącania i sedymentacji w osadniku lamelowym, z których jednoznacznie wynika, że zakończenie procesu oczyszczania na lamelli nie pozwoli na dotrzymanie jakości ścieków oczyszczonych na poziomie wymaganym przez Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24.07.2006 r.

Związkami, które nie są usuwane do wartości wymaganych przez Rozporządzenie Ministra Środowiska w ściekach oczyszczonych są związki azotu. Jedną z możliwości ich usunięcia jest zastosowanie biologicznej redukcji do azotu gazowego (N_2) za pomocą procesów denitryfikacji i nityfikacji.

Na etapie projektu wstępnego RAFAKO przeprowadziło szereg badań laboratoryjnych dotyczących adaptacji mikroorganizmów do usuwania związków azotu ze ścieków pochodzących z Instalacji Odsiarczania Spalin. Badania wypadły pomyślnie mimo, że ścieki z IOS charakteryzują się dużymi wahaniami zasolenia. Maksymalna zawartość chlorków w ściekach, przy której mikroorganizmy usuwały związki azotu, to $30\,000 \text{ mg/dm}^3$ [3]. Podczas tworzenia projektu RAFAKO zarezerwowało miejsce o budynku oczyszczalni pod zbiorniki ze złożem biologicznym, metanolem, oraz wieżę do napowietrzania ścieków, jednakże ze względu na uzyskanie przez Inwestora rozszerzonego „pozwolenia zintegrowanego” odstąpiliśmy do wdrażania wyżej opisanego rozwiązania.



Rys. 8. Zdjęcia zbudowanej w EC Siekierki instalacji oczyszczania ścieków MIOS

Przedstawiony na zdjęciu 1 (rys. 8) widok na oczyszczalnię ścieków pozwala uzmysłowić sobie jak zbiorniki oraz pozostałe wyposażenie zostało rozmieszczone w budynku. Dostarczona oczyszczalnia charakteryzuje się zwartą budową, co ma odzwierciedlenie w wymiarach budynku.

Ciekawym rozwiązaniem zastosowanym układzie odwadniania szlamu MIOS EC Siekierki jest przenośnik płacka filtracyjnego spod prasy filtracyjnej. W celu zminimalizowania ilości prac do wykonania przez pracowników obchodowych, pod prasą filtracyjną został zamontowany lej zsypowy połączony z przenośnikiem zgrzeblowym. Przenośnik transportuje płacek bezpośrednio do kontenerów znajdujących się w magazynie szlamu (zdjęcie 2 na rys. 8).

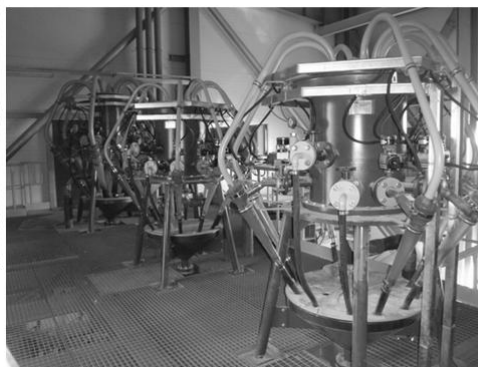
Przy maksymalnym przepływie ścieków przez oczyszczalnię ($73 \text{ m}^3/\text{h}$), w celu ich schłodzenia do wymaganej temperatury zastosowano na wyjściu z oczyszczalni chłodnię wentylatorową (zdjęcie 3 na rys. 8).

1.5. Instalacja odwadniania gipsu

Powstający w absorberze dwuwodny siarczan wapniowy (gips) jest wstępnie klasyfikowany na układzie cyklonów, a następnie płukany i odwadniany na dwóch filtrach próżniowych tkaninowych, o wydajności 70% maks. zapotrzebowania każdy, w celu uzyskania żądanych parametrów jakościowych. Dwa główne układy odwadniania gipsu: układ filtrów próżniowych oraz hydrocyklonów gipsu i ścieków przedstawiono na rys. 9.



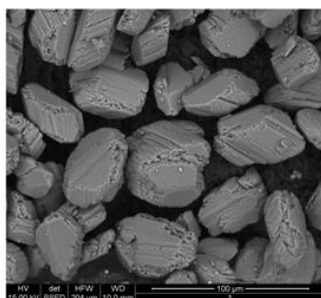
Instalacja odwadniania
gipsu



Rys. 9. Zdjęcia zbudowanej w EC Siekierki instalacji odwadniania gipsu

W celu uzyskania gipsu o odpowiedniej jakości niezbędne jest odpowiednie prowadzenie procesu technologicznego już na etapie tworzenia się poszczególnych kryształów w absorberze. Wartość pH musi być utrzymywana w zakresie optymalnym. Zmiany pH absorbera muszą być prowadzone wolno i nadzorowane przez obsługę. Przy przekroczeniu wartości $\text{pH} = 5,8$ traci się kontrolę nad nadmiarem dozowanego sorbentu. Wskazanie zabudowanego ruchowego pomiaru pH musi być na bieżąco weryfikowane poprzez pomiar ręczny. Dla wykształcenia dużych kryształów jest korzystne utrzymywanie możliwie stałych warunków chemicznych, szczególnie pH i gęstości zawiesiny. Przez szybkie przesunięcia wartości pH dochodzi do zachwiania równowagi chemicznej, co może powodować wzrost względnego przesycenia poszczególnych składników. Wywołany przez to wzrost stopnia tworzenia nowych zarodków krystalizacji prowadzi do powstawania mniejszych kryształów gipsu, a także może być przyczyną wykształcania się w instalacji osadów i narostów.

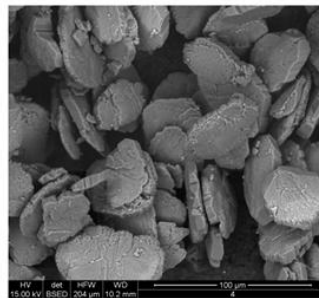
Oprócz odpowiedniej wartości pH, na kształt oraz wielkość kryształów gipsu bardzo duży wpływ ma ilość inertów wprowadzanych do absorbera ze spalinami, a także współspalanie biomasy. Otrzymywane wówczas kryształy mają strukturę płytkową lub szpilkową, utrudniającą odpowiednią segregację na hydrocyklonach oraz odwadnianie na filtrach próżniowych (rys. 10).



Pow. 400x

**Prawidłowa struktura krystaliczna gipsu -
duże, pastylkowe cząstki, niewiele inertów.**

TAKI GIPS ŁATWO SIĘ ODWADNIA



Pow. 400x

**Nieprawidłowa struktura krystaliczna gipsu -
cząstki w kształcie płytek, wtrącenia tj.
siarczyn wapniowego ($\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) < 0,5% mas.**

TAKI GIPS ODWADNIA SIĘ ŹŁE

Rys. 10. Zdjęcia struktur gipsu pobranego w trakcie eksploatacji MIOS [4]

W przypadku wystąpienia w MIOS EC Siekierki gipsu o niewłaściwej strukturze RAFAKO wyodrębniło w magazynie gipsu specjalną strefę włącznie z przenośnikiem gipsu pozaklasowego, co jest niezmiernie ważne, gdy chce się zachować odpowiednią czystość gipsu handlowego (zdjęcia na rys. 11).



**Magazyn gipsu
z wydzieloną strefą
dla gipsu pozaklasowego**



Rys. 11. Zdjęcia zbudowanego w EC Siekierki magazynu gipsu z wydzieloną strefą gipsu pozaklasowego i instalacją awaryjnego załadunku gipsu

Literatura

1. PGNiG Termika - Materiały reklamowe
2. Wallstein – Materiały reklamowe
3. Krhutkova O.: Proposal for efficient removal of residual nitrates from industrial wastewater, Power Plant Siekierki, Poland.
4. Gazdowicz J., Kania Z., Krztoń H., Mokrosz W., Biedermann J.: Analiza zjawiska zmian właściwości filtracyjnych gipsu na skutek współpalania biomasy