

# EMISJA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH PRZY SPALANIU BIOMASY

Andrzej KUCZAJ\*

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, student V roku

**Streszczenie:** Praca ma charakter przeglądowy. Celem pracy była analiza emisji związków organicznych podczas spalania pelet drzewnych i ich zamienników (pelet słomianych, torfowo-drzewnych, ziaren owsa) w laboratorium oraz podczas spalania pelet drzewnych i kawałków drewna w lokalnych źródłach ciepła (pelety – palniki, piece, kocioł; drewno – kocioł stary, kocioł ekologiczny). Pomiarów dokonano za pomocą chromatografii gazowej i spektrometrii masowej. Zmierzone emisje w laboratorium i w urządzeniach oceniono jako względnie niskie, choć niektóre etapy spalania niecałkowitego różnych paliw są alarmujące. Zamienniki pelet drzewnych, zbadane w laboratorium wywołały emisje na prawie tak niskim poziomie jak pelety drzewne. Zaleca się stosowanie urządzeń do spalania biomasy pod warunkiem wyboru odpowiedniej technologii dla danego paliwa oraz wyboru technologii umożliwiającej możliwie jak najwyższą sprawność spalania. Niniejsze opracowanie oparto w głównej mierze o analizę wyników badań autorów zagranicznych, głównie Olsson'a (2006).

*Słowa kluczowe:* spalanie biomasy, pelety drzewne, emisja, związki organiczne.

## 1. Wprowadzenie

Praca ma charakter przeglądowy. Niniejsze opracowanie oparto w głównej mierze o analizę wyników badań autorów zagranicznych. Ograniczona ilość zasobów paliw kopalnianych na Ziemi oraz zdolność przyjmowania przez środowisko produktów ich spalania, wzrost cen tradycyjnych paliw to podstawowe czynniki wpływające na zwiększone zainteresowanie tzw. źródłami energii odnawialnej w Europie i na Świecie. Głośnym aspektem w dzisiejszej ochronie środowiska jest również ograniczenie emisji dwutlenku węgla, czego odzwierciedleniem jest podpisany m.in. przez Polskę Pakiet klimatyczno-energetyczny Unii Europejskiej znany jako „3 x 20% do 2020r”. Choć żadne badania naukowe nie potwierdziły konieczności redukcji emisji dwutlenku węgla w związku ze wzrostem efektu cieplarnianego, sama inicjatywa związana z sięgnięciem po alternatywne źródła energii wydaje się być pozytywna z ekonomicznego oraz ekologicznego punktu widzenia. Obok energii promieniowania słonecznego, energii wiatru czy wody, ważnym źródłem energii odnawialnej jest biomasa, która posiada przekształconą w procesie fotosyntezy energię promieniowania słonecznego. Światowy potencjał energetyczny biomasy w 2007 roku oceniono na 44.1010 EJ, z czego obecnie wykorzystywana jest szósta część (Jastrzębska, 2007), a według niektórych szacunków potencjał energetyczny

biomasy w Polsce wynosi około 600 PJ/rok ([www.pigeo.org.pl](http://www.pigeo.org.pl)). Inne źródła podają, iż gdyby wykorzystać zdegradowane ziemie uprawne i ziemie odłogowe pod szybko rosnące plantacje energetyczne można by w Polsce pozyskać 424 PJ energii pierwotnej, jednocześnie od 1990r. rosnące nadwyżki w produkcji słomy wyniosły w 2006 roku 11,8 mln ton (195 PJ) (Janowicz, 2006). W 2009 roku w Polsce zużyto na ogrzewanie domów jednorodzinnych 7,4 mln ton biomasy (Stasiak, 2009), choć jest to jeszcze względnie niska wartość. Dla porównania w Szwecji w 2004r. użyto 500 tys. ton samych pelet drzewnych, spalając je w 57000 palnikach i kotłach oraz 10000 piecach (Olsson, 2006). Biomasa jest atrakcyjnym energetycznie substytutem paliw kopalnianych (tab. 1). Przykładowe wartości energetyczne dla gazu ziemnego i węgla kamiennego wynoszą odpowiednio 32 MJ/m<sup>3</sup> i 29 MJ/kg ([www.instalacjebudowlane.pl](http://www.instalacjebudowlane.pl)).

Biomasę wykorzystuje się głównie na cele produkcji spożywczej, a także do produkcji papieru i włókna oraz w ograniczonym zakresie do celów energetycznych. Biomasa rozumiana właśnie jako źródło energii (pozyskanej podczas jej spalania czy zgazowania) stanowią: drewno opałowe, drewno odpadowe (pelety – sprasowane wióry i trzciny), rośliny energetyczne (rośliny uprawne roczne, rośliny drzewiaste szybkiej rotacji, szybko-rosnące trawy wieloletnie, wolnorosnące gatunki

\* Autor odpowiedzialny za korespondencję. E-mail: k.jedrus@wp.pl

drzewiaste), produkty i odpady rolnicze (m.in. słoma, owies), biogaz, biopaliwa płynne (www.biomasa.org).

Tab. 1. Właściwości biopaliw stałych (www.biomasa.org)

Biopaliwo	Wilgotność	Wartość energetyczna	Gęstość	Zawartość popiołu
	%	MJ/kg	kg/m <sup>3</sup>	% s.m.
zrębki	20 - 60	6 - 16	150 - 400	0,6 - 1,5
pelety drzewne	7 - 12	16,5 - 17,5	650 - 700	0,4 - 1,0
słoma żółta	10 - 20	14,3	90 - 165	4
drewno kawałkowe	20-30	11-22	380 - 640	0,6 - 1,5
kora	55-65	18,5 - 20	250 - 350	1 - 3

Podczas spalania biomasy bilans dwutlenku węgla jest zerowy, ponieważ tyle się go emituje, ile rośliny potrzebują podczas procesu fotosyntezy (www.conbiot.ichpw.zabrze.pl). Jednakże spalanie drewna na skalę lokalną może powodować emisję ponad 100 różnych substancji toksycznych i kancerogennych (Śliwińska i Śliwowski, 2003). Okazuje się więc, iż spalanie biomasy niesie ze sobą ryzyko paradoksalnego zanieczyszczenia środowiska i zagrożenia dla zdrowia człowieka. Dzieje się tak przy niekorzystnych warunkach bądź zastosowaniu technologii spalania nieodpowiedniej dla danego paliwa.

Celem niniejszej pracy była charakterystyka emisji związków organicznych przy spalaniu pelet drzewnych, ziaren owsa, pelet alternatywnych (słomianych, torfowo-drzewnych) w laboratorium oraz w lokalnych źródłach ciepła na podstawie analizy wyników badań prowadzonych przez (Olsson, 2006) w Szwecji oraz zaproponowanie metod, dzięki którym te emisje mogą być niższe.

## 2. Materiał badawczy

Przeprowadzono dwie odrębne serie badawcze. Pierwsza z nich dotyczyła pomiarów emisji w laboratorium, gdzie zbadano spalanie pelet drzewnych, pelet alternatywnych (słomianych, torfowo-drzewnych) oraz ziaren owsa. Druga seria dotyczyła: spalania pelet drzewnych w różnych urządzeniach do tego przystosowanych oraz spalania drewna w 2 różnych kotłach (nowoczesnym - ekologicznym oraz starym). W tabeli 2 przedstawiono pelety użyte do badań (Olsson, 2006).

Tab. 2. Pelety użyte do badań (Olsson, 2006)

	skład
Pelety A	trociny i trochę wiórów, sosna/świerk
Pelety B	trociny, sosna/świerk
Pelety C	wióry, sosna/świerk, 1% skrobi ziemniaczanych

Pelety drzewne produkowane są z trocin i wiór drzewnych w 4 etapach. Najpierw suszy się trociny i wióry oddzielnie, następnie miesza się je i mieli. Czasem dodaje się spoiwa (np. ziemniaczane skrobia). Mieszanek

poddaje się sprasowaniu w specjalnej matrycy gdzie dzięki siłom tarcia wytworzone „sznurki” drzewne osiągają temperaturę powyżej 100°C. Po pocięciu na krótkie walce, pozostawia się tak wyprodukowane pelety do schłodzenia. Właściwości pelet drzewnych zależą od drewna, z którego resztek zostały wyprodukowane. Są homogenicznym paliwem o niskiej zawartości wilgoci, dzięki czemu nie tylko spalają się z lepszą wydajnością, lecz również łatwiej się je przechowuje. Koszt ich produkcji równoważony jest przez mniejszy koszt transportu – w porównaniu do nieprzetworzonych biopaliw. Dzięki stosunkowo dużej gęstości i jednolitości elementów są łatwe w użytkowaniu (możliwość automatyzacji podajnika). W tabeli 3 przedstawiono chemiczny skład poszczególnych paliw. Pelety słomiane to pelety wyprodukowane z pszenicy, a torfowo-drzewne zawierały 35% torfu i 65% drewna (Olsson, 2006).

Tab. 3. Procentowy skład chemiczny poszczególnych paliw (Olsson, 2006)

składnik	drewno	owies	słoma	torf
lignina	28	7	20	6 - 40
celuloza	41	9	24	0 - 20
hemiceluloza	25	12	21	10 - 25
skrobia	śladowe ilości	47	3	-
białka	0,6	12	4	5 - 25
kwasy humusowe	-	-	-	3 - 50
inne	5	13	28	reszta

W tabeli 4 zestawiono urządzenia będące lokalnymi źródłami ciepła użyte w drugiej serii badań.

Tab. 4. Urządzenia użyte podczas drugiej serii badań (Olsson, 2006)

Urządzenie	Producent	Moc nominalna [kW]
Palnik A	Sahlins EcoTec A3	25
Palnik B	Sahlins EcoTec B1	50
Palnik C	PellX P20	20
Palnik D	Janfire Flex-a	23
Piec A	Calimax Sandor	7
Piec B	Austroflam Integr	11
Kocioł A	Baxi Multiheat	25
Kocioł ekologiczny	Baxi Solo Innova	30
Kocioł stary (1981r.)	EB-Pannan	20

## 3. Spalanie biomasy

Spalanie pelet drzewnych i alternatywnych, ziaren owsa czy kawałków drewna – to przykłady spalania ciał stałych. Proces ten jest złożony, homogeniczno-heterogeniczny. Spalanie heterogeniczne oznacza, iż spalaniu ulega ciało stałe składające się z różnych związków; homogeniczne – gazy uwolnione podczas pirolizy spalają się jako

mieszanina jednorodna. Ogólnie można wyróżnić następujące etapy spalania:

- suszenie (odparowanie wilgoci);
- piroliza (termiczny rozkład materii bez dopływu powietrza);
- spalanie gazów uwolnionych podczas procesu pirolizy (efekt świetlny płomienia);
- utlenienie węgla na powierzchni ciała stałego (żarzenie się, tlenie się).

Należy zwrócić uwagę na konieczność stosowania odpowiednich technologii spalania powyższych paliw. W procesie spalania wymagany jest dostęp tlenu pierwotnego (spalanie ciała stałego) oraz tlenu wtórnego (spalanie gazów).

#### 4. Emisja związków organicznych w laboratorium podczas spalania ziaren owsa, pelet drzewnych, słomianych oraz torfowo-drzewnych.

W laboratorium zbadano poszczególne etapy spalania cząstek biomasy. Pozwala to przewidzieć, jakie związki i w jakiej ilości mogą być emitowane zarówno podczas normalnej pracy urządzeń domowych (spalanie w przybliżeniu całkowite) oraz jaka będzie emisja podczas uruchomienia bądź zakłóceń w pracy (spalanie niecałkowite). Spalanie pelet drzewnych w urządzeniach składało się głównie z etapów płomiennych. Dodatkowo, w porównaniu do spalania w laboratorium, spalaniu w urządzeniach zazwyczaj towarzyszy wyższa temperatura, co tym bardziej pozwala na osiągnięcie spalania o charakterze całkowitym. W celu dokonania pomiarów określonych substancji wykorzystano metody chromatografii gazowej bądź spektrometrii masowej (Olsson, 2006).

##### 4.1. Spalanie pelet drzewnych

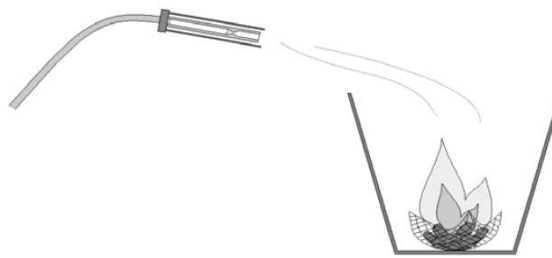
Pelety drzewne charakteryzują się niską emisją związków organicznych podczas spalania. Jest tak nie tylko z powodu niższej zawartości wilgoci i jednolitego kształtu, lecz również dzięki dużej porowatości (jako że pelety to skompresowane wióry i trzciny), dzięki czemu gazy pirolityczne w sposób łatwiejszy uwalniają się i dokonuje się szybsza wymiana ciepła (Olsson, 2006).

##### 4.1.1. Emisja związków organicznych ( $\geq 6C$ )

W celu zbadania emisji związków organicznych ( $\geq 6C$ ), spalono kilka pelet w ceramicznym naczyniu (rys. 1), w temperaturze ok.  $800^{\circ}C$ . Zbadano pelety 3 producentów: A, B i C. Dla wszystkich pelet emisje były bardzo mocno zbliżone. Wyróżniono 2 etapy spalania: „płomiennie spalanie” oraz „żarzenie” (Olsson, 2006).

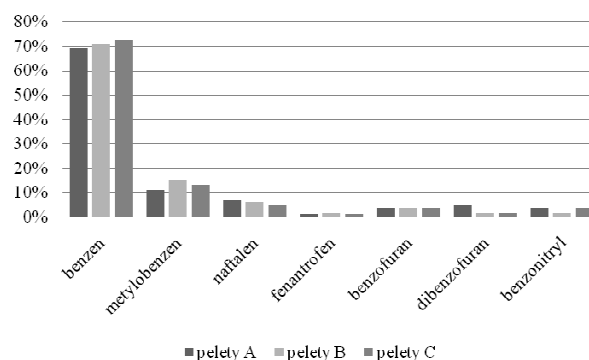
Podczas płomiennego spalania zanotowano m.in. emisję metoksyfenoli pochodzących z ligniny. Ich stężenie wyniosło  $0,1-1,0 \text{ mg/m}^3$  dla badanych pelet. Najbardziej widocznym polisacharydem wyemitowanym podczas „płomiennego spalania” była 1,6-anhydroglukoza. Zanotowano również 2-furaldehyd. Głównymi

wydzielonymi węglowodorami były benzen ( $0,01-0,10 \text{ mg/m}^3$ ) i metylobenzen (Olsson, 2006).



Rys. 1. Schemat spalania pelet i pobierania próbek dymu podczas badania emisji związków organicznych ( $\geq 6C$ ) w laboratorium (Olsson, 2006)

Po płomiennym etapie pelety żarzyły się z temperaturą na powierzchni około  $400^{\circ}C$ . Wiodącym związkiem wydzielonym w tym etapie był benzen dla wszystkich pelet ( $0,01-0,30 \text{ mg/m}^3$ ). Stężenie naftalenu, fenantrenu, i innych węglowodorów pierścieniowych było niskie (Rys. 1), ze względu na niską temperaturę spalania (Olsson, 2006).



Rys. 2. Względna zawartość substancji organicznych ( $\geq 6C$ ) w dymie podczas etapu „żarzenia” dla 3 rodzajów pelet (Olsson, 2006)

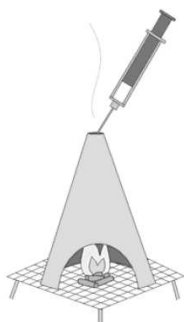
Podczas żarzenia pelet metoksyfenole i 1,6-anhydroglukoza były nieobecne w dymie, co jest dużą różnicą w porównaniu do żaru podczas spalania kawałków drewna – może to być spowodowane szybszą dyfuzją gazów w początkowym etapie spalania pelet dzięki większej porowatości. Należy zwrócić szczególną uwagę na emisję kancerogenego benzenu w tym etapie, pomimo iż ogólne stężenia związków organicznych w etapie płomiennego spalania były wyższe (Olsson, 2006).

##### 4.1.2. Emisja związków organicznych ( $\leq 7C$ )

Zbadano w laboratorium emisję związków organicznych ( $\leq 7C$ ) dla 5 poszczególnych etapów spalania pelet drzewnych A. Wyróżniono 5 kolejnych etapów:

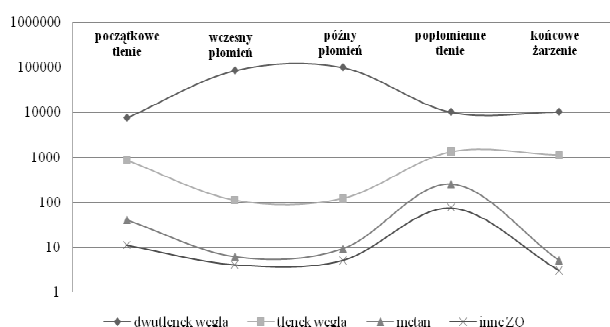
- początkowe tlenie;
- wczesny płomień;
- późny płomień;
- popłomiennie tlenie;
- końcowy żar.

Na rysunku 3 przedstawiono sposób pobierania próbek (Olsson, 2006).



Rys. 3. Sposób pobierania próbek dymu podczas badania emisji związków organicznych ( $\le 7C$ ) podczas 5 kolejnych etapów spalania (Olsson, 2006)

Na rysunku 4 przedstawiono w skali logarytmicznej dla poszczególnych etapów emisje: dwutlenku węgla, tlenku węgla, metanu, innych związków organicznych (Olsson, 2006).



Rys. 4. Stężenie ( $mg/m^3$ , skala logarytmiczna)  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  i innych związków organicznych ( $\le 7C$ ) (inne ZO) podczas 5 kolejnych etapów spalania pelet A (Olsson, 2006)

Podczas początkowego tlenia stężenie związków organicznych było wysokie. Główne wyemitowane związki to: metan, furan, etylen. Zanotowano również emisje związków furanowych, pochodzących z celulozy i innych polisacharydów. Ich obecność podczas dalszych etapów spalania była zaniedbywalnie znikoma (Olsson, 2006).

Spalanie podczas „wczesnego i późnego płomienia” było bardzo wydajne, na poziomie 99% (obliczone jako stosunek dwutlenku węgla do sumy dwutlenku i tlenku węgla). Zmierzono temperaturę w płomieniu  $500^{\circ}C$  i między peletami  $400-500^{\circ}C$ . Około 80% suchej biomasy spaliło się. Główne organiczne związki w tych etapach to: metan, etylen, acetylen (Olsson, 2006).

Największe stężenia związków organicznych zanotowano w etapie „popłomiennego tlenia” i były to m.in.: metan, etan, acetylen, benzen (Olsson, 2006).

Emisja związków organicznych z etapu „końcowego żaru” była nawet niższa niż z etapów „wczesnego i późnego płomienia”, choć w innych proporcjach, głównymi związkami były znowu: metan, acetylen, benzen (Olsson, 2006).

Ogólnie rzecz biorąc, spalanie w etapach „płomienia” było efektywne a emisja związków organicznych ( $\le 7C$ ) była niska. W etapach „początkowego oraz popłomiennego tlenia” emisja zaś była o wiele wyższa. Należy ten fakt brać pod uwagę, projektując urządzenia

do spalania pelet ze względu na odpowiednią technologią oraz wpływ na ludzkie zdrowie i środowisko. Etapy „tlenia” mogą wystąpić w nieodpowiednio działających domowych urządzeniach, które posiadają regulację mocy. Aby uniknąć wysokich emisji związków organicznych ( $\le 7C$ ), trzeba utrzymywać w urządzeniach spalanie na etapie „wczesnego i późnego płomienia” (Olsson, 2006).

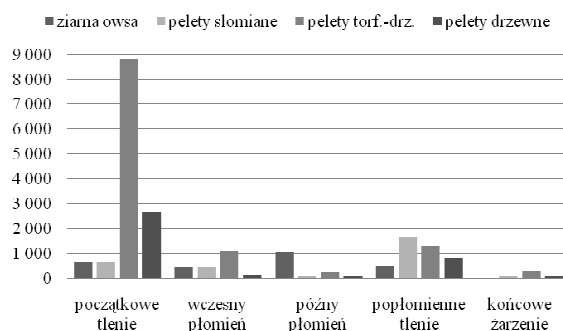
#### 4.2. Spalanie ziaren owsa, pelet drzewnych, słomianych oraz torfowo-drzewnych

Zbadano emisje związków organicznych ( $\le 7C$  oraz  $\ge 6C$ ) ze spalania ziaren owsa, pelet słomianych, pelet torfowo-drzewnych oraz porównano je z emisjami ze spalania pelet drzewnych – w poszczególnych 5 etapach (pkt 4.1.2). Emisje różniły się w zależności od warunków spalania oraz składu chemicznego paliwa (Olsson, 2006).

Podczas etapu „wczesnego płomienia” temperatura między ziarnami/peletami wyniosła  $400-450^{\circ}C$ , większość oryginalnego paliwa była widoczna, zaś podczas etapu „późnego płomienia” widać było tylko zwęglone powierzchnie. Każdy z etapów „płomienia” trwał 1-2 min. Dla etapu „popłomiennego tlenia” temperatura pelet nie spadła, zaś owsa obniżyła się drastycznie. Ostatni etap – „końcowego żaru” trwał dla owsa bardzo krótko, zaś dla pelet ok. 20 min., temperatura powoli spadła (Olsson, 2006).

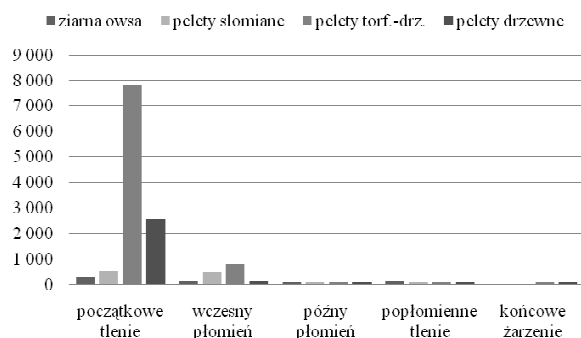
Podczas spalania ziaren owsa tylko 57% suchej masy spaliło się, a dla pelet wartość ta wyniosła ponad 98% (nie biorąc pod uwagę popiołu) (Olsson, 2006).

Wysokie stężenia emitowanych związków organicznych przy niepełnym spalaniu odnotowano w fazie „początkowego tlenia”, w porównaniu do pozostałych faz. Ogólnie rzecz biorąc, spalanie podczas „wczesnego i późnego płomienia” było wysokoefektywne przy niskiej emisji związków organicznych. Odnotowano dla tych etapów emisje niższe dla pelet drzewnych niż dla pozostałych paliw. Rysunek 5 przedstawia sumę wszystkich zmierzonych substancji (Olsson, 2006).

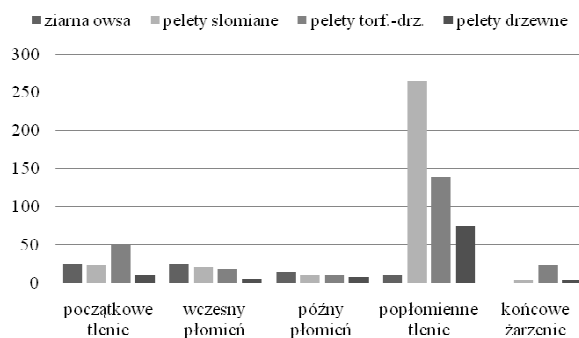


Rys. 5. Stężenie ( $mg/m^3$ ) badanych związków organicznych w dymie z 5 etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)

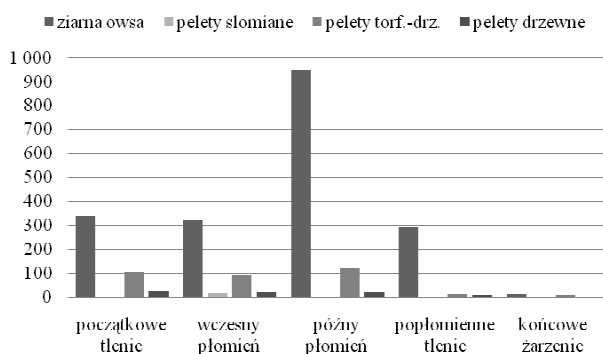
Na rysunkach 6-10 przedstawiono dla poszczególnych etapów spalania odpowiednie ilościowe stężenia następujących związków: metoksyfenole, 1,6-anhydroglukoza, związki furanopochodne, metan, związki niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego (Olsson, 2006).



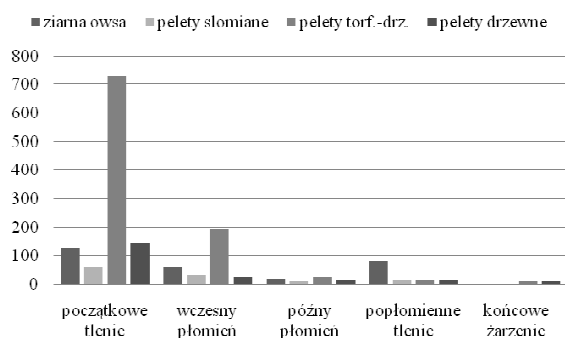
Rys. 6. Stężenie ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) metoksyfenoli w dymie z 5 etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)



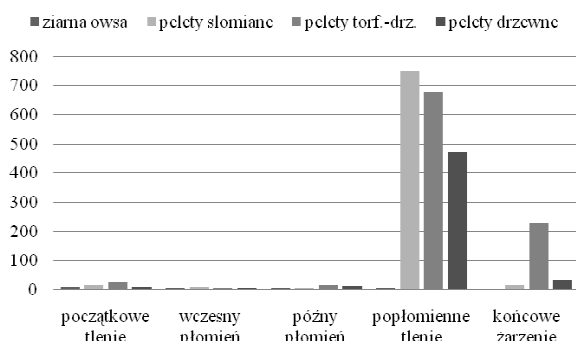
Rys. 10. Stężenie ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) związków niebezpiecznych dla zdrowia w dymie z 5 kolejnych etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)



Rys. 7. Stężenie ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 1,6-anhydroglukozy w dymie z 5 etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)



Rys. 8. Stężenie ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) związków furanopochodnych w dymie z 5 etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)



Rys. 9. Stężenie ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) metanu w dymie z 5 etapów spalania dla poszczególnych paliw (Olsson, 2006)

Metoksyfenole były głównymi składnikami dymu dla wszystkich paliw. Największe stężenie uzyskała 1,6-anhydroglukoza dla spalonych ziaren owsa, na wszystkich etapach. Stężenie związków furanopochodnych było najwyższe podczas etapu „początkowego tlenia”, w szczególności dla pelet torfowo-drzewnych. Metan był zanotowany w dymie z pelet torfowo-drzewnych, drzewnych oraz słomianych, w szczególności największe stężenie odnotowano dla etapu „popłomiennego tlenia”, które trwało jednak tylko ok. pół minuty – co jest w porównaniu dla każdego z etapów „płomienia” (około 5 min.) bardzo krótkim okresem czasu. W tym przypadku metan nie może być postrzegany jako groźny gaz cieplarniany. Należy jednak zwrócić uwagę, iż w tym samym etapie wydzielona została duża ilość związków niebezpiecznych dla zdrowia ludzkiego i środowiska (znowu dla wszystkich paliw oprócz ziaren owsa). Stężenie węglowodorów pierścieniowych: naftalenu i fenantrenu w dymie podczas „popłomiennego tlenia” słomianych pelet oraz podczas „początkowego tlenia” pelet torfowo-drzewnych było względnie wysokie (Olsson, 2006).

Ogólnie rzecz biorąc ziarna owsa, pelety torfowo-drzewne i słomiane wywołują stosunkowo niskie emisje związków organicznych, prawie tak niskie jak pelety drzewne. Najbardziej niebezpieczna wydaje się być faza „popłomiennego tlenia”, podczas której związki kancerogenne i inne niebezpieczne dla życia ludzkiego i środowiska były wyemitowane we względnie dużych ilościach. Należy więc unikać tego etapu spalania w urządzeniach domowych (Olsson, 2006).

## 5. Emisja związków organicznych w urządzeniach domowych

Ze względu na rosnącą popularność pelet drzewnych i swoje zalety (względnie zerowa emisja dwutlenku węgla do środowiska), zbadano emisję określonych związków organicznych podczas spalania ich w przystosowanych do tego urządzeniach. Wyniki porównano z emisjami wywołanymi spalaniem drewna w kotle ekologicznym oraz starym. Pomiarów dokonano u wylotu komina jako chwilowe emisje, wykorzystano do tego metody chromatografii gazowej bądź spektrometrii masowej (Olsson, 2006).

### 5.1. Spalanie pelet drzewnych w urządzeniach do tego przystosowanych

Wszystkie instalacje zastosowane w badaniach służyły do celów grzewczych o charakterze lokalnym. Należy zwrócić uwagę, iż przedstawione poniżej wyniki pomiarów nie stanowią ścisłych danych, lecz tylko przykłady zanotowane jednorazowo, wskazują więc w przybliżeniu poziom emisji poszczególnych związków. Wpływ na charakter emisji mają nie tylko producent i model urządzenia, ale również cała instalacja współpracująca z konkretnym urządzeniem, zarządzanie nim oraz utrzymanie. W przypadku palnika dużą rolę odgrywa także wybór kotła, w którym został zainstalowany (Olsson, 2006).

#### 5.1.1. Palniki

Zmierzono emisje związków organicznych ( $\geq 6C$ ) ze spalania pelet drzewnych w 4 palnikach: A, B, C i D. Pomiarów dokonano przy pracy o najwyższej wydajności, a dla Palnika C dodatkowo zmierzono emisję przy wydajności 50%. Wszystkie pelety zainstalowane były w kotłach dwu-funkcyjnych. Stężenia dwutlenku węgla, tlenu węgla, metanu, benzenu i fenantrenu dla palników A, C i D zostały przedstawione w tabeli 5 (Olsson, 2006).

Tab. 5. Stężenia ( $mg/m^3$ ) wybranych związków wyemitowanych podczas pracy palników (Olsson, 2006)

	Palnik A		Palnik C		Palnik D
	25kW	20kW	10kW	10kW	23kW
CO <sub>2</sub>	61000	110000	39000	39000	120000
CO	1300	23	530	530	70
metan	19	0,30	3,3	3,3	n.o.
benzen	11	0,010	0,46	0,46	0,021
fenantren	1,4	0,0006	0,068	0,068	0,0090

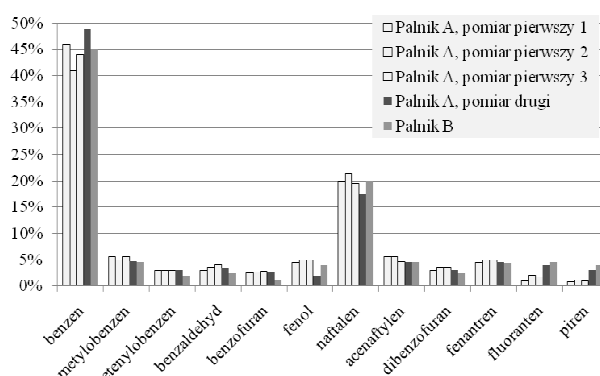
n.o. = nie określono

Emisje były ogólnie niskie ze wszystkich palników, choć najniższe odnotowano dla palników C i D przy maksymalnej wydajności. Dla wydajności 50% emisje były nieco wyższe, należy więc zastanowić się nad celowością zmniejszania mocy pracy palników w dłuższych okresach czasu (Olsson, 2006).

Największe emisje wystąpiły przy pracy palnika A, który jest starym modelem. Przyczyną tego faktu było zbyt szybkie chłodzenie płomienia na ścianach kotła. Stężenie wyemitowanego benzenu było znacząco wyższe niż przy pozostałych palnikach, co podkreśla istotność wyboru „najlepszej technologii”, z uwzględnieniem sposobu działania samego palnika jak i doboru palnika do danego kotła (Olsson, 2006).

Porównano również emisje związków organicznych ( $\geq 6C$ ) z palnika A i B. Głównym aromatycznym węglowodorem w dymie ze spalania pelet w tych palnikach był benzen. Drugim co do wielkości stężenia wyemitowanym związkiem był naftalen. Odnotowano emisje również innych węglowodorów aromatycznych (wielopierścieniowych): acenaftalen, fenantren, fluoranten, piren. Pierwotne produkty pirolizy:

metoksyfenole, 1,6-anhydroglukoza nie były obecne w dymie, prawdopodobnie ze względu na całkowity charakter spalania dzięki wysokiej temperaturze. Poszczególne emisje przedstawiono na rysunku 11 (Olsson, 2006).



Rys. 11. Względne stężenia ( $mg/m^3$ ) głównych związków organicznych ( $\geq 6C$ ) w dymie z palników A i B; białe kolumny to 3 próbki pobrane naraz za pierwszym razem; pomiaru drugiego dla palnika A dokonano kilka tygodni później (Olsson, 2006)

Dodatkowo zbadano emisje związków organicznych ( $\leq 7C$ ) dla palnika C. Główne odnotowane alkeny to etylen i propen. Z alkinów wystąpił acetylen. Wyniki są podobne do etapów „późnego i wczesnego płomienia”, z nieco inną proporcją związków (Olsson, 2006).

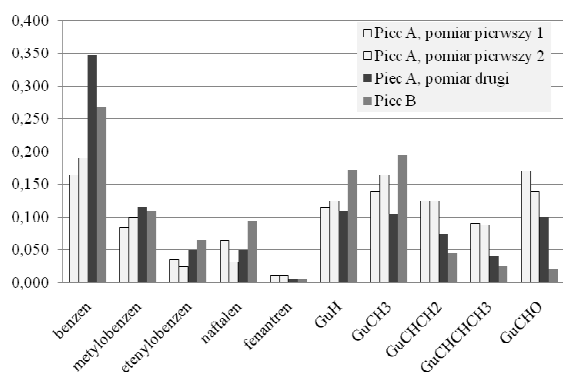
#### 5.1.2. Piec i kocioł

Zmierzono i porównano emisje związków organicznych ( $\geq 6C$ ) ze spalania pelet drzewnych w piecu A i w kotle A, obydwa urządzenia zbadano przy niskiej i wysokiej wydajności. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 6. Emisje z pieca dla obydwu wydajności są podobne do emisji dla niskiej wydajności z kotła A (Olsson, 2006).

Tab. 6. Porównanie stężeń wybranych związków wyemitowanych z pieca i kotła (n.o. = nie określono) (Olsson, 2006)

	Piec A		Kocioł A	
	7kW	4kW	25kW	8kW
CO <sub>2</sub>	51000	39000	110000	32000
CO	610	610	49	430
Metan	5,3	5,2	0,99	n.o.
benzen	0,57	0,60	0,84	0,47
fenantren	0,012	0,034	0,080	0,018
metoksyfenole	0,15	0,40	0,22	0,016

Na rysunku 12 zestawiono również emisje ze spalania pelet drzewnych w piecu A oraz w piecu B. Związki wyemitowane okazały się te same, lecz w innej proporcji (Olsson, 2006).



Rys. 12. Względne stężenia ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) głównych związków organicznych ( $\geq 6\text{C}$ ) w dymie z pieców A i B; białe kolumny to 2 próbki pobrane naraz za pierwszym razem; pomiaru drugiego dla palnika A dokonano kilka tygodni później; Gu = 4-hydrokso-3-metoksyfenyl (Olsson, 2006)

Największą różnicą w porównaniu emisji ze spalania pelet drzewnych w palnikach oraz w piecach i kotłach jest obecność pierwotnych produktów pirolizy, takich jak metoksyfenole czy 1,6-anhydroglukoza. Porównanie pracy powyższych urządzeń pokazuje, iż należy mierzyć nie tylko ogólny organiczny węgiel (OGC) wyemitowany podczas spalania, ale również określone substancje (Olsson, 2006).

## 5.2. Spalanie drewna w ekologicznym kotle na drewno

Nowoczesne ekologiczne kotły drewniane charakteryzują się niską emisją związków organicznych. Zbadano emisję spalania w ciągu 1 pełnego cyklu spalania, który podzielowano na 2 etapy: „płomień” i „żar”. Czas trwania pierwszego był w przybliżeniu równy czasowi trwania drugiego (Olsson, 2006).

Etap „płomienia” charakteryzował się wyższą emisją substancji: metan, etylen, benzen, metylobenzen, naftalen, Wyniki pomiarów emisji oraz podział na 2 etapy przedstawiono na rysunku 13 (Olsson, 2006).

Według danych producenta spalanie odbyło się w temperaturze około  $1000^\circ\text{C}$ . Informację tą można potwierdzić odnotowaną niską zawartością węglowodorów aromatycznych w dymie, jak również wysokim poziomem dwutlenku węgla i niskim poziomem

tlenku węgla. W dodatku, emisja metoksyfenoli była praktycznie zerowa, a obecność 1,6-anhydroglukozy oraz 2-furaldehydu prawie niezauważalna (Olsson, 2006).

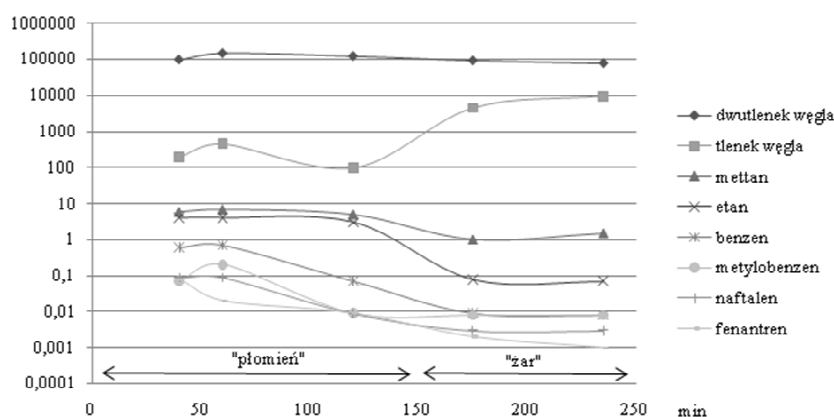
Kocioł ekologiczny okazał się, jak przypuszczano, urządzeniem o wysokiej efektywności spalania oraz o niskiej emisji związków niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska. Wydaje się zatem być racjonalnym wyborem jako przyjazne środowisku lokalne źródło ciepła. Zaleca się również podłączenie instalacji kotłowej do zbiornika ciepłej wody użytkowej, by zapewnić optymalne wykorzystanie wytworzonej energii cieplnej (Olsson, 2006).

## 5.3. Porównanie lokalnego spalania pelet drzewnych i drewna

Porównano emisje z 4 urządzeń służących do celów grzewczych, wykorzystujących drewno bądź pelety drzewne: palnik C (pelety), piec A (pelety), ekologiczny kocioł (drewno), stary piec (drewno). Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 7 (Olsson, 2006).

Tab. 7. Stężenie wybranych związków ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) odnotowane u wylotu z kominów od różnych lokalnych źródeł ciepła; sprawność spalania określono jako  $[\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})]$  (Olsson, 2006)

urządzenie	pelety drzewne		drewno opałowe		
	Palnik C	Piec A	Ekologii czny kocioł drew- niany	Stary piec	
wydajność	20kW	10kW	7kW	30kW	20kW
$\text{CO}_2$	110000	9000	57000	120000	120000
CO	23	530	610	200	4100
metan	0,3	3,3	5,3	3,6	120
benzen	0,01	0,46	0,57	0,5	13
piren	-	0,02	-	0,05	0,35
meto- ksyfenole	-	-	0,5	-	44
sprawność	100	99	99	100	97
benzen (mg/h)	2	100	30	100	n.o.



Rys. 13. Stężenia ( $\text{mg}/\text{m}^3$ , skala logarytmiczna) wybranych związków w dymie z ekologicznego kotła w ciągu całego cyklu spalania (Olsson, 2006)

Stężenia substancji organicznych wyemitowanych z ekologicznego kotła były bardzo niskie, tego samego rzędu co pieca A (pelety), lecz wyższe niż z palnika C (pelety) przy 100% wydajności. Emisje z palnika C (pelety) przy wydajności 50% były zbliżone do tych z ekologicznego kotła (Olsson, 2006).

Emisja kancerogennego benzenu z badanych urządzeń może być niepokojąca jeśli chodzi o ludzkie zdrowie. Jednakże godzinowe ilości wyemitowana przez powyższe urządzenia była zdecydowanie niższe niż godzinowa emisja benzenu z przeciętnego samochodu (200mg/h). W dodatku, emisja na wysokości wylotu spalin z komina zagraża człowiekowi w małym stopniu (Olsson, 2006).

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż tylko stary piec na drewno wyemitował spore ilości metoksyfenoli (pierwotny produkt pirolizy), co świadczy o słabej efektywności spalania. Emisja wtórnych produktów spalania, takich jak benzen i piren, rośnie wraz ze spadkiem wydajności (tab. 7). Ogólnie rzecz biorąc emisję z wysokowydajnych urządzeń (palnik C, piec A, ekologiczny kocioł drewniany) można uznać jako niskie (Olsson, 2006).

## 6. Związki organiczne

### 6.1. Metan

Metan był jednym z głównych związków organicznych wyemitowanych przy spalaniu paliw zawierających węgiel. Odnotowane stężenie metanu mieści się w przedziale 0,5-30ppm dla urządzeń spalających pelety drewnne, zaś dla ekologicznego kotła na drewno 2ppm. Metan nie jest szkodliwy dla zdrowia ludzkiego, jednak jako gaz cieplarniany posiadający duży „cieplarniany” potencjał (20-krotnie większy niż dwutlenek węgla) powinien być kontrolowany. Jego emisja wywołana pracą urządzeń omówionych w niniejszej pracy stanowi zaledwie kilka procent emisji przy spalaniu paliw kopalnianych (Olsson, 2006).

### 6.2. Niemetanowe związki organiczne ( $\leq 7C$ )

Związki te wydzielają się podczas niepełnego spalania. Alkeny (etylen, propen), dzięki swoim podwójnym wiązaniom, są mutagenne i posiadają zdolności fotooksydacyjne, alkeny mogą również przyczyniać się do fotooksydacji. Jednak emisja alkenów przy pracy badanych urządzeń była niska, co sprawia iż nie stanowią zagrożenia fotooksydacyjnego (Olsson, 2006).

Niektóre z tych związków uważane są za rakotwórcze (benzen), niektóre jako prawdopodobnie rakotwórcze (1,3-butadien), jeszcze inne jako „być może” rakotwórcze (furan). Emisja tych substancji była bardzo niska dla badanych urządzeń (Olsson, 2006).

### 6.3. Benzen

Benzen to główny aromatyczny węglowodór emitowany podczas pracy badanych urządzeń. Zauważono, iż przy

wzroście efektywności spalania, udział w spalinach benzenu rośnie, choć ogólne stężenie związków organicznych maleje. Benzen odnotowano w dużych (względem innych substancji) stężeniach zarówno przy spalaniu pelet w palnikach i drewna w ekologicznym kotle, jak i w laboratorium w etapie „końcowego żaru” dla pelet drzewnych, słomianych oraz torfowo-drzewnych. Był również obecny w dymie przy reszcie badanych przypadków, w mniejszych stężeniach (Olsson, 2006).

Benzen jest związkiem rakotwórczym oraz silną trucizną powodującą uszkodzenie układu krwiotwórczego (Białecka-Florjańczyk i Włostowska, 2005). Zatem emisja benzenu przy pracy badanych urządzeń może wydawać się groźna dla ludzkiego zdrowia, jednak w porównaniu do średnich godzinowych emisji w spalinach przeciętnego samochodu i w zestawieniu z faktem, iż człowiek nie jest narażony bezpośrednio na tą emisję (komin), emisja benzenu z analizowanych urządzeń nie stanowi zagrożenia dla człowieka (Olsson, 2006).

### 6.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Emisje tych substancji w przeprowadzonych badaniach były ogólnie niskie. Główne z nich to: naftalen, fenantren, fluoranten i piren (Olsson, 2006).

Wiele tych substancji, zmierzonych w przeprowadzonych badaniach, jest toksycznych i rakotwórczych, co stwierdzono już w XVIII w. (Białecka-Florjańczyk i Włostowska, 2005). Są to związki składające się z kilku skondensowanych pierścieni benzenowych. Ich emisja zależy ściśle od warunków spalania. Tworzą się one głównie w temperaturach 700-900°C, a rozkładają się termicznie w wyższych temperaturach. Ich tworzenie się jest ułatwione dzięki obecności ligniny w paliwach, są wynikiem rozkładu termicznego metoksyfenoli i celulozy (Olsson, 2006).

### 6.5. Metoksyfenole

Metoksyfenole to podstawowe produkty rozkładu termicznego ligniny obecnej we wszystkich badanych paliwach (tab. 2). Największe ilości wydzielają się podczas spalania w temperaturach 400-700°C, a wraz ze wzrostem temperatury ilości te maleją. Metoksyfenole posiadają właściwości antyutleniające, dzięki czemu mogą chronić komórki ludzkie przed wolnymi rodnikami (Olsson, 2006).

Metoksyfenole odnotowano w wysokich proporcjach w laboratorium przy spalaniu pelet drzewnych w etapach „wczesnego i późnego płomienia” oraz przy spalaniu wszystkich rodzajów pelet i ziaren owsa w etapie „wczesnego tlenia”. Niskie emisje pojawiły się w dymie z pieców i kotłów, a przy pracy ekologicznego kotła i palników były praktycznie nieobecne. Mogą być obok dwutlenku i tlenku węgla wskaźnikiem efektywności procesu spalania (Olsson, 2006).



### 6.6. Związki furanopochodne i 1,6-anhydroglukoza

Związki te powstają jako pierwotne produkty pirolizy polisacharydów. 1,6-anhydroglukoza powstaje już w temperaturach 220-250°C i wyższych. Wydzieliła się w wysokich stężeniach przy „płomiennym” spalaniu pelet drzewnych i w etapie „późnego płomienia” ziaren owsa i pelet torfowo-drzewnych. Była także obecna w dymie z Pieca A i Kotła A. Nie jest związkiem niebezpiecznym dla zdrowia (Olsson, 2006).

Emisję związków furanopochodnych odnotowano przy spalaniu pelet drzewnych i torfowo-drzewnych w laboratorium. Furan i benzofuran są „być może” rakotwórcze (Olsson, 2006).

### 7. Ostatnie badania

Emisja różnych związków przy spalania biopaliw w lokalnych źródłach ciepła to temat aktualny, podejmowany przez różnych autorów: (Bignal i in., 2008; Atkins i in., 2010; Zhenzhen i in., 2009). Praca (Bignal i in., 2008) polegała na zmierzeniu emisji WWA, CO, NO i cząstek stałych podczas spalania zrębek drzewnych w lokalnym kotle o mocy 50kW. Badano emisję podczas 2 trybów pracy kotła: tryb „podtrzymanie” oraz tryb „pełnej mocy”. Z badanych 16 związków WWA wszystkie były obecne, zarówno w fazie gazowej, jak również skondensowane na cząstkach stałych. Głównymi WWA były naftalen oraz fenantren. Średnie stężenie WWA podczas trybu „podtrzymanie” wyniosło 494, a dla trybu „pełnej mocy” 265 mikrogramów/m<sup>3</sup>. Okazało się, że rodzaj drewna na emisję powyższych związków ma małe znaczenie, zaś zawartość wilgoci oraz tryb pracy kotła ma znaczący wpływ. Aby uniknąć trybu „podtrzymanie”, można zaopatrzyć się dodatkowo w kocioł małej mocy i korzystać z niego w okresach małego zapotrzebowania na ciepło. W celu zmniejszenia emisji badanych związków zaleca się również stosowanie nowoczesnych technologii do spalania ciał stałych, które charakteryzują się długim czasem przebywania paliwa w komorze (co pozwala uzyskać spalanie w wysokich temperaturach) oraz odpowiedni dostęp tlenu pierwotnego i wtórnego (pełniejsze spalanie). Nie bez znaczenia jest również rola automatyzacji procesu spalania, co pozwala uzyskiwać bezobsługowo najlepsze warunki pracy kotła (Bignal i in., 2008).

Autorzy pracy (Atkins i in., 2010), kontynuując pracę badawczą nad emisjami przy spalaniu biomasy (Bignal i in., 2008), zbadali emisję WWA oraz polichlorowanych dwufenyli podczas spalania 2 rodzajów pelet drzewnych w tym samym kotle (50kW) również w 2 trybach: „podtrzymanie” oraz „pełnej mocy” (Bignal i in., 2008). Pelety A i B posiadały odpowiednio 5,1 oraz 9,3% wilgotności, a emisje WWA z ich spalania wyniosły 41,3 i 52,7 (tryb „pełnej mocy”) oraz 93,4 i 112,6 mikrogramów/m<sup>3</sup> (tryb „podtrzymanie”). Wyniki te potwierdziły tezę (Bignal i in., 2008), iż czynniki wywołujące większą emisję WWA to wyższa zawartość wilgoci i tryb pracy kotła „podtrzymanie”. Autorzy pracy

zalecają korzystanie z jak najbardziej suchych pelet drzewnych oraz użytkowanie kotłów na biomasę w trybie „pełnej mocy” (Atkins i in., 2010).

W pracy (Zhenzhen i in., 2009) zmierzono emisję związków organicznych ze spalania 6 szerokolistnych drzew i krzewów rosnących w Chinach, spalając próbki każdego z nich w laboratorium. Emisje były różne dla różnych gatunków drzew/krzewów, lecz można wymienić wydzielone związki w kolejności malejącej: metoksyfenole (pochodzące z ligniny) oraz cukry (pochodzące z celulozy), alkohole, estry woskowe, WWA, alkany. Furanoza i piranoza zostały po raz pierwszy odnotowane w dymie ze spalania biomasy. Stężenia różnych związków zależały od temperatury spalania, dostępu tlenu do płomienia i zawartości wilgoci (Zhenzhen i in., 2009).

### 8. Podsumowanie i wnioski

Biopaliwa są coraz bardziej popularnym zamiennikiem dla paliw kopalnianych. Stanowią tańsze źródło energii cieplej dla odbiorców komunalnych, potencjalnie dostarczają podczas spalania mniej niebezpiecznych związków do środowiska, choć z drugiej strony wymagają wysokich inwestycji oraz wydzielają więcej pyłów (większa zawartość popiołu). Jednocześnie zamienniki dla drewna jako substratu do produkcji pelet cieszą się również coraz większym zainteresowaniem (słoma, torf) (Olsson, 2006).

Emisje podczas niepełnego spalania pelet drzewnych i zamienników różniły się między sobą w badaniach laboratoryjnych. Emisje różnych związków ze spalania zamienników były prawie tak niskie, jak dla pelet drzewnych. Przy spalaniu pelet w piecach i kotłach wydzielają się metoksyfenole i węglowodory aromatyczne. Spalanie pelet w palnikach jest bardziej wydajne niż w piecach i kotłach (Olsson, 2006).

Duże różnice pomiędzy emisjami z różnych urządzeń wskazują na istotność wyboru konkretnego urządzenia i konkretnego paliwa. Wyniki badań (Olsson, 2006) pokazują, iż emisje ze spalania zarówno na skalę laboratoryjną, jak również w urządzeniach lokalnych nie stanowią zagrożenia dla ludzkiego życia czy środowiska, jednak w niektórych etapach spalania emisje były alarmujące. Należy mieć zatem na względzie konieczność wyboru „najlepszej technologii” spalania pod względem wyboru odpowiedniego paliwa do odpowiedniego urządzenia, jak również pod względem efektywności spalania. Wyniki badań (Bignal i in., 2008; Atkins i in., 2010) potwierdzają konieczność spalania biomasy w odpowiednich warunkach, tak by minimalizować emisje groźnych dla środowiska i człowieka substancji.

Na podstawie analizy wyników badań zagranicznych (Olsson, 2006; Bignal i in., 2008; Atkins i in., 2010; Zhenzhen i in., 2009) można zaproponować następujące sposoby zmniejszające emisję związków m.in. organicznych przy spalaniu biopaliw stałych:

- używać biopaliw o jak najniższej zawartości wilgoci w paliwie;

- zwiększać czas przebywania paliwa w komorze spalania;
- zwiększać temperaturę spalania;
- unikać etapów „tlenia”, „żarzenia” (trybów pracy urządzeń „podtrzymanie”);
- kontrolować dopływ tlenu pierwotnego i wtórnego;
- automatyzować proces spalania, adekwatnie do danego urządzenia i dobranej do niego paliwa – może to przyczynić się do uzyskania najkorzystniejszych warunków spalania i ułatwić użytkowanie danego urządzenia (podawanie paliwa, opróżnianie popiołu).

Proponuje się, aby jednostki naukowo-badawcze w Polsce podjęły badania nad spalaniem biomasy na cele komunalne w warunkach polskich. Odpowiednie instytucje państwowe powinny podjąć akcje promujące biomasę do celów ogrzewania komunalnego na skale lokalną. Można również stworzyć program dotujący zakup specjalnych nowoczesnych urządzeń do wspomnianych celów z zastrzeżeniem monitorowania emisji. W ten sposób gospodarka energetyczna państwa mogłaby się uniezależnić od dostaw paliw kopalnianych, a ceny źródeł energii (konkurencyjność dla tradycyjnych paliw) mogłyby spaść. Choć proponowane rozwiązania są kapitałochłonne, mogą się opłacić w dłuższej perspektywie czasowej. Polska posiada duży potencjał biomasy. Jej spalanie na skalę lokalną za pomocą „nowoczesnych technologii” może przyczynić się do rozwoju gospodarki, przy jednoczesnym bardzo znikomym negatywnym oddziaływaniu na środowisko i ludzkie zdrowie.

### Literatura

- Atkins A., Bignal K. L., Zhou J. L., Cazier F. (2010). Profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls from the combustion of biomass pellets. *Chemosphere*, Vol. 78, 2010.
- Białecka-Florjańczyk E., Włostowska J. (2005). *Chemia organiczna*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.

- Bignal K. L., Langridge S., Zhou J. L. (2008). Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler under varying boiler conditions. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, 2008.
- Janowicz L. (2006). Biomasa w Polsce. *Energetyka i Ekologia*, 8/2006.
- Jastrzębska G. (2007). *Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- Olsson M. (2006). Residential biomass combustion – emissions of organic compounds to air from wood pellets and other new alternatives. Thesis for degree of doctor of philosophy, *Chalmers University of Technology*, Göteborg, Sweden 2006.
- Stasiak M. (2009). Należ wykorzystać wszystkie źródła energii odnawialnej. *Wiś Jutra*, 8-9/2009.
- Śliwińska E., Śliwowski L. (2003). *Kominki romantyczne i toksyczne*. *Ekomilitaris WaT*, Warszawa 2003.
- Zhenzhen Wang, Xinhui Bi, Guoying Sheng, Jiamo Fu (2009). Characterization of organic compounds and molecular tracers from biomass burning smoke in South China I: Broad-leaf trees and shrubs. *Atmospheric Environment*, Vol. 43, 2009.

### EMISSION OF ORGANIC COMPOUNDS DURING BIOMASS COMBUSTION

**Abstract:** The aim of this paper was to analyse the emission of organic compounds during softwood pellets and their replacements (wheat straw pellet, peat/wood pellet, oats grains) combustion in the laboratory and during softwood pellets and softwood combustion in residential appliances (for pellets – burners, stoves, a boiler; for softwood – an old stove, an ecolabelled boiler). Literature measurements were done using gas chromatographic and mass spectrometric techniques. Measured emissions in the laboratory and in the appliances are assessed to be low, although during some stages of incomplete combustion some emissions were alarming. Replacements for softwood pellets gave rise almost to as low emissions as softwood pellets. It is proposed to use biomass combustion appliances on condition that the appropriate technology for specific biofuel and the technology of high-efficiency combustion are chosen. This paper is based on the results of research of foreign authors, mainly Olsson's paper (2006).