

PORÓWNANIE EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH PODCZAS SPALANIA DREWNA

Anna MUSIALIK-PIOTROWSKA, Joanna CIOŁEK
Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
Anna.musialik-piotrowska@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Spalanie biomasy staje się coraz popularniejszą metodą pozyskania energii cieplnej na cele centralnego ogrzewania czy ciepłej wody użytkowej w gospodarstwach indywidualnych w Polsce. Spośród różnych postaci biopaliw największą popularnością cieszy się drewno – spalane w postaci szczap w kominkach o otwartych paleniskach, czy w postaci peletu w kotłach małej mocy specjalnie dostosowanych do spalania tego typu paliwa. Przeprowadzono analizę stężeń lotnych związków organicznych (LZO) w gazach ze spalania drewna kawałkowego świerkowego i brzozy spalanych w kominku i peletów drzewnych. W spalinach wykryto 21 LZO, reprezentujących węglowodory alifatyczne, aromatyczne oraz pochodne tlenowe – aldehydy, alkohole i ketony. Podczas spalania wszystkich rodzajów biopaliw w największych stężeniach wykryto benzen, formaldehyd i aldehyd octowy. Stężenia LZO, wysokie na etapie rozpalania, wyraźnie malały podczas pełnego spalania wsadu.

1. Wstęp

Aktualnie, ze względu na konieczność ograniczenia emisji CO₂, istotnym problemem staje się konieczność coraz szerszego stosowania odnawialnych źródeł energii. W krajach ubogich biomasa stanowi podstawowe paliwo do uzyskania energii cieplnej, gdyż jest łatwo dostępna i na ogół tańsza niż inne paliwa – np. kopalne [1, 2]. W Polsce biomasa może stać się szczególnie atrakcyjnym paliwem do pozyskania energii cieplnej na małą skalę w obszarach rolniczych. Celem stosowania paliw odnawialnych jest przede wszystkim ograniczenie emisji zanieczyszczeń powietrza szkodliwych dla człowieka i środowiska jak też mogących powodować globalne zmiany środowiska – przykładem może być emisja CO₂, przyczyniająca się do nadmiernego wzrostu efektu cieplarnianego.

Wśród rozmaitych form biomasy szczególnie interesującym paliwem jest drewno, ze względu na jego wysoką sprawność spalania, sięgającą 88,5-92,5% i ogólną sprawność cieplną, rzędu 21-25% [2]. Drewno może być spalane zarówno w małych kotłach retortowych (zwykle w postaci brykietu czy peletu), jak i kominkach rozmaitej konstrukcji – w postaci szczap. Chociaż uważa się, że spalanie drewna, podobnie jak każdej zielonej biomasy, jest procesem neutralnym w odniesieniu do emisji CO₂, jednak spalanie go na większą skalę w indywidualnych gospodarstwach domowych w miastach, może powodować poważne zagrożenie w skali lokalnej dla środowiska i zdrowia ludzi [1-4].

Ogólnie biomasa, ze względu na większą zawartość wilgoci tlenu i popiołu, ma ciepło spalania mniejsze niż paliwa kopalne. Porównanie wybranych właściwości biopaliw i węgla przedstawiono w tabeli 1.

Głównymi składnikami drewna są: celuloza (45-55% mas.), hemiceluloza (12-20% mas.) i ligniny (20-30% mas.). Ponadto w jego skład wchodzi żywice, taniny, tłuszcze, białka i substancje mineralne. Analiza składu pierwiastkowego drewna wykazała znaczną

ilość węgla pierwiastkowego (ok. 50% mas.), tlenu (43% mas.) i wodoru (6% mas.). Azot i związki mineralne zwykle nie przekraczają 1% mas. Słomy, np. pszeniczna czy rzepakowa, zawierają nieco mniej węgla, odpowiednio 45 i 47% mas.

Tabela 1. Fizyczne, chemiczne i cieplne właściwości biomasy i węgla [5]

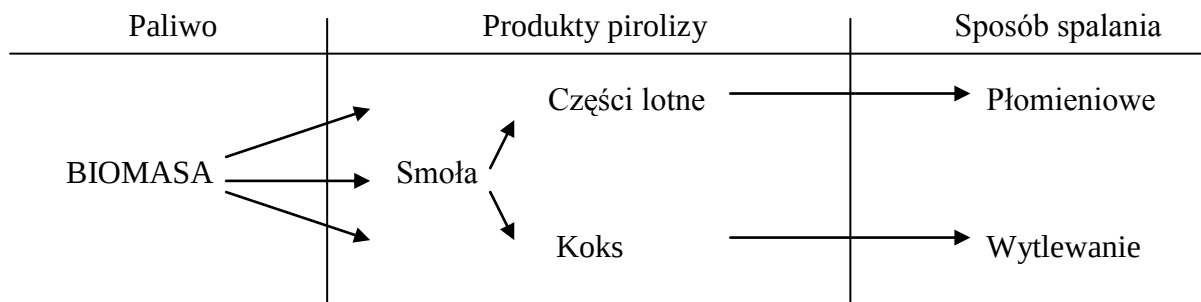
Właściwość	Biomasa	Węgiel
Gęstość, kg/m ³	~ 500	~ 1300
Zawartość węgla (C), % suchej masy	42-54	65-85
Zawartość tlenu (O), % suchej masy	35-45	2-15
Zawartość siarki (S), % suchej masy	max. 0,5	0,5-7,5
Zawartość SiO ₂ w popiele, % suchej masy	23-49	40-60
Zawartość K ₂ O w popiele, % suchej masy	4-48	2-6
Zawartość Al ₂ O ₃ w popiele, % suchej masy	2,4-9,5	15-25
Zawartość Fe ₂ O ₃ w popiele, % suchej masy	1,5-8,5	8-18
Temperatura zapłonu, K	418-426	490-595
Wartość opałowa, MJ/kg	14-21	23-28

Zanieczyszczenia powstające podczas spalania biopaliw, szczególnie w kotłach małej mocy, przy niestabilnych warunkach ich pracy (np. z wyłączonym systemem regulacji podawania paliwa i powietrza wynikającego z chęci zaoszczędzenia paliwa przy niezbyt niskich temperaturach zewnętrznych), stanowią zwykle produkty niepełnego spalania – tlenek węgla, tlenki azotu oraz przede wszystkim związki organiczne – zarówno lotne (LZO) jak i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i części smoliste. W tabeli 2 zestawiono wskaźniki emisji typowych zanieczyszczeń generowanych podczas spalania drewna [6].

Tabela 2. Wskaźniki emisji zanieczyszczeń generowanych podczas spalania drewna [6]

Zanieczyszczenie	Wskaźnik emisji g/kg drewna
Tlenek węgla	80-370
Dwutlenek siarki	0,2-0,9
Tlenki azotu	0,16-0,24
Metan	14-25
Benzen	0,6-4,0
Pochodne alkilowe benzenu	1,0-6,0
Aldehydy	0,6-5,4
Pochodne furanów	0,15-1,7
Kwas octowy	1,8-2,4
WWA	0,15-1,0
Chlorek metylu	0,01-0,04
Polichlorowane dioksyny	$1 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-5}$

Proces spalania biomasy, podobnie jak każdego paliwa, składa się z szeregu etapów: początkowo suszenie – odparowanie wody, odgazowanie lotnych części palnych, ich zapłon, spalanie gazów pizolitycznych i pozostałości stałej – koksu [7]. Rozkład termiczny zaczyna się nieco powyżej 220°C i dla hemicelulozy ma miejsce w 220-320°C, celulozy i ligniny – w 320-380°C. Schemat spalania biomasy przedstawiono na rys. 1 [7].



Rys. 1. Schemat spalania biomasy

Na skład jakościowy i ilościowy zanieczyszczeń powietrza ma wpływ technologia i warunki spalania paliwa, konstrukcja paleniska oraz rodzaj i jakość użytego drewna. Ale niezależnie od konstrukcji paleniska, na skład spalin ma przede wszystkim wpływ odpowiedni nadmiar powietrza podawanego do spalania i jakość paliwa.

Celem przeprowadzonych badań było określenie emisji LZO podczas spalania drewna brzoźowego i sosnowego w postaci szczap w typowym kominku oraz porównanie jej z emisją zanieczyszczeń wytwarzanych podczas spalania peletu drzewnego w małym kotle retortowym, o mocy 15 kW, stosowanym do ogrzewania w małych gospodarstwach indywidualnych. Takie kotły mogą być stosowane na cele centralnego ogrzewania i podgrzewu ciepłej wody użytkowej w systemach grawitacyjnych jak też w obiegu wymuszonym. Najwyższa uzyskiwana temperatura wody na wyjściu z kotła wynosi 90°C.

2. Metodyka badań

Pomiary stężeń LZO prowadzono w każdym przypadku dla jednego wsadu biopaliwa. W przypadku spalania peletu w kotle wyłączono automatyczne podawanie paliwa i powietrza. Próby LZO pobierano zaraz po rozpoczęciu samodzielnego palenia się paliwa oraz podczas spalania całego załadunku.

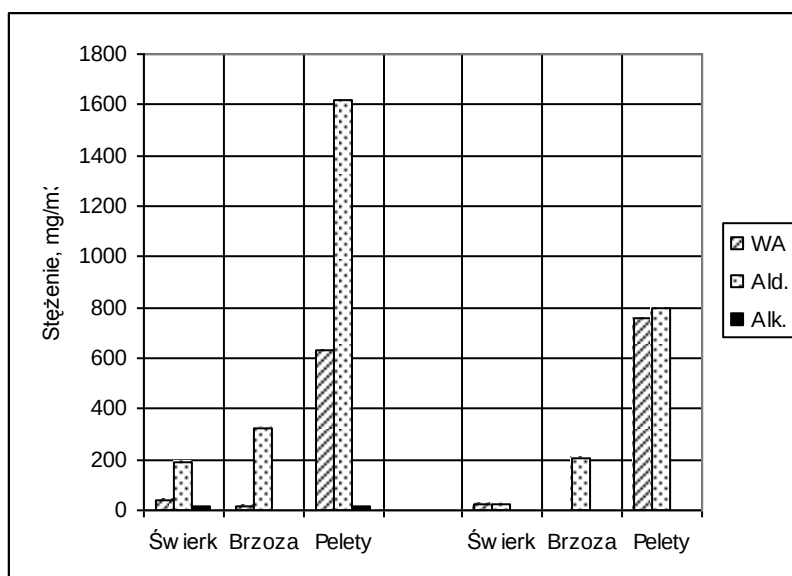
Stężenie formaldehydu mierzono kolorymetrycznie zgodnie z normą PN-71/C-04593. Próby pobierano do dwóch płuczek połączonych szeregowo, zawierających 10 cm³ wody destylowanej. Podstawą oznaczenia stężenia formaldehydu była intensywność zabarwienia próby po podgrzaniu z kwasem chromotropowym w silnie kwaśnym środowisku. Pozostałe lotne związki organiczne zagęszczano na węglu aktywnym, następnie ekstrahowano CS₂ i otrzymany ekstrakt analizowano chromatograficznie, na chromatografie gazowej Hewlett-Packard GC 5890 seria II, wyposażonej w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną HP-5, długości 30 m. Temperatura kolumny wynosiła 110°C, a dozownika i detektora – 150°C. Próbkę gazu zarówno pobierano do wody jak i na węgiel aktywny, pobierano równocześnie przy użyciu dwukanałowego aspiratora typu ASP-2II, przez 15-20 minut, przy natężeniu przepływu 20 dm³/h.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Wyniki analizy stężeń wykrytych LZO, występujących w najwyższych stężeniach, przedstawiono w tabeli 3. Na rys. 2 natomiast przedstawiono stężenia poszczególnych grup związków podczas pełnego spalania wsadu.

Tabela 3. Stężenia wykrytych LZO (mg/m^3) pobranych podczas zainicjowania spalania i pełnego spalania wsadu

Związek	Szczapy – sosna		Szczapy – brzoza		Pelet	
	Rozpala- nie	Pełne spalanie	Rozpala- nie	Pełne spalanie	Rozpala- nie	Pełne spalanie
Pentan	2,92	1,14	-	-	-	-
n-Heksan	1,72	0,56	-	-	-	-
Undekan	1,48	-	-	-	-	-
Benzen	29,7	15,92	16,48	1,2	570,0	681,7
Toluen	7,01	4,04	2,41	0,4	58,7	71,7
Etylobenzen	1,11	0,48	-	-	-	-
Propylobenzen	2,28	0,026	-	-	-	-
Ksylen	1,42	0,48	0,56	0,3	2,9	3,7
Formaldehyd	187,2	22,08	316,9	201,2	1220,5	385,0
Acetaldehyd	0,63	-	7,78	2,34	394,6	412,5
Ald. izobutylowy	3,21	-	-	-	-	-
Ald. masłowy	2,41	-	-	-	-	-
Ald. propionowy	-	-	1,33	0,91	4,9	3,1
Ald. izowalerianowy	1,36	2,54	-	-	-	-
Ald. walerianowy	3,77	0,69	-	-	-	-
Metanol	4,12	-	-	-	17,1	2,9
Etanol	3,04	-	-	1,28	-	-
Propanol	2,24	-	-	-	-	-
Butanol	2,91	0,6	0,37	-	1,23	0,86
Alk. amylowy	4,11	0,85	-	-	-	-
Aceton	-	-	3,52	1,2	18,3	12,0



Rys. 1. Stężenie węglowodorów aromatycznych (WA), aldehydów (Ald.) i alkoholi (Alk.) wykrytych w spalinach podczas spalania trzech rodzajów biopaliw

Wśród LZO wykryto i oznaczono ilościowo 21 związków, w tym 3 alkan (pentan, n-heksan i undekan), 5 węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, etylobenzen, propylobenzen i ksylen), 7 aldehydów (formaldehyd, acetaldehyd, propionowy, izobutyłowy, masłowy, walerianowy i izowalerianowy), 5 alkoholi (metanol, etanol, propanol, butanol i alkohol amyłowy) oraz jeden keton – aceton. Najwięcej, aż 19 spośród nich wykryto podczas rozpalania drewna świerkowego w kominku. Na tym etapie w największym stężeniu, wynoszącym około 187 mg/m^3 wykryto formaldehyd, stężenia pozostałych aldehydów wahały się w przedziale $0,63\text{--}3,77 \text{ mg/m}^3$, odpowiednio dla acetaldehydu i aldehydu walerianowego. W dużych stężeniach wykryto również węglowodory aromatyczne – benzen ($29,7 \text{ mg/m}^3$) i toluen ($7,01 \text{ mg/m}^3$). Stężenia pozostałych związków nie przekraczały wartości $4,2 \text{ mg/m}^3$. Na etapie pełnego spalania zarówno liczba oznaczonych LZO jak i ich stężenia były znacznie niższe, wykryto jedynie 12 związków, a stężenia formaldehydu i benzenu obniżyły się odpowiednio do poziomu 22 i $15,92 \text{ mg/m}^3$.

W przypadku spalania pozostałych biopaliw liczba oznaczonych związków była znacznie mniejsza. I tak podczas spalania szczap z drewna brzoźowego oraz peletu liczba wykrytych związków wyniosła odpowiednio 8 i 9 związków. Również dla tych biopaliw większe stężenia zanieczyszczeń na ogół wystąpiły podczas rozpalania wsadu. Podobnie jak dla szczap świerkowych w najwyższych stężeniach wykryto formaldehyd, na etapie rozpalania i pełnego spalania dla peletu wyniosły one aż $1220,5$ i 385 mg/m^3 , a dla szczap brzozy spalanych w kominku – odpowiednio 316 i 201 mg/m^3 . Również wysokie były stężenia benzenu dla peletu, z początkowej wartości 570 mg/m^3 wzrosły podczas pełnego spalania do $681,7 \text{ mg/m}^3$. W przypadku spalania peletu znaczące były również stężenia acetaldehydu i wyniosły one $394,6$ i $412,5 \text{ mg/m}^3$ odpowiednio na etapie rozpalania i pełnego spalania.

Śród wybranych biopaliw najwyższe stężenia wykrytych LZO wystąpiły podczas spalania peletu. Wynikło to z niedostatecznego dostępu powietrza do wsadu złożonego ze stosunkowo drobnych peletów (średnica 6 mm i długość około 20 mm) i właściwie cały czas miał miejsce proces wylewania. W przypadku paleniska kominka wsad stanowiło kilka szczap drewna o znacznie większych wymiarach – średnicy i długości wynoszących odpowiednio około 80 and 500 mm , co ułatwiało dostęp powietrza (tlenu) niezbędnego do spalania.

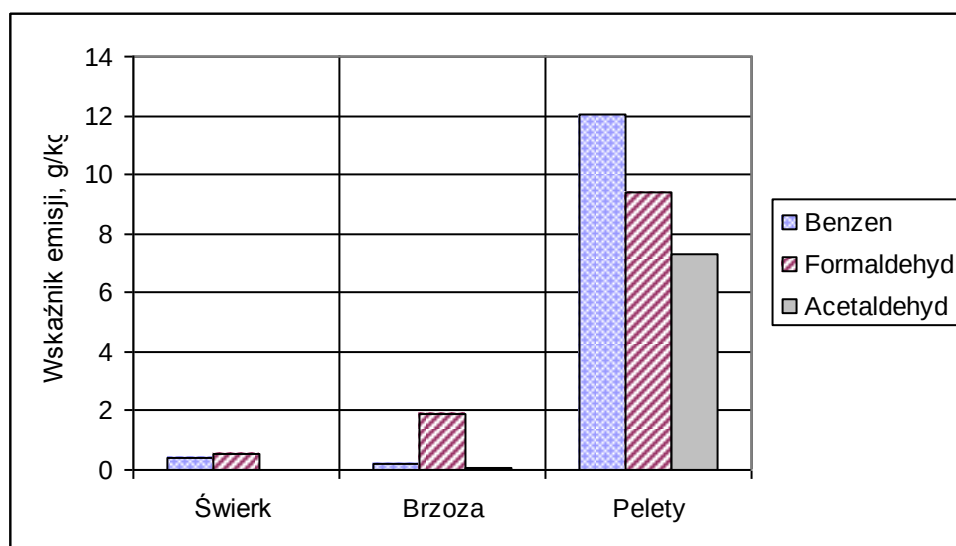
Znaczącą emisję wszystkich związków organicznych, a szczególnie wysokie stężenia benzenu wynikające ze spalania drewna sygnalizowano w Szwecji, gdzie taki opał jest szczególnie często stosowany [7, 8]. Również w Polsce wysokie stężenia benzenu w powietrzu atmosferycznym, przekraczające wartości dopuszczalne, wykryto na słabo zurbanizowanych terenach o małym natężeniu ruchu samochodowego, w okolicach Suchej Beskidzkiej [9].

Bazując na wynikach stężeń indywidualnych związków podczas pełnego spalania określono wskaźniki emisji dla wybranych związków, reprezentujących grupę najbardziej toksycznych zanieczyszczeń powietrza – benzenu, formaldehydu i acetaldehydu, występujących jednocześnie w spalinach w najwyższych stężeniach. Najwyższe dopuszczalne poziomy tych związków w powietrzu atmosferycznym (wartości odniesienia jednogodzinne i średnioroczne) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Maksymalne (jednogodzinne – D1h) i średnioroczne dopuszczalne stężenia (DA) najbardziej szkodliwych związków emitowanych w spalinach [8]

Związek	Klasyfikacja CAS	Najwyższy dopuszczalny poziom $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
		D1h	DA
Benzen	71-43-2	30	5
Formaldehyd	50-00-0	50	4
Acetaldehyd	75-07-0	20	2,5

Na rys. 2 przedstawiono wskaźniki emisji najbardziej toksycznych składników spalin.



Rys. 2. Wskaźniki emisji najbardziej toksycznych LZO w spalinach biopaliw

Szczególnie wysokie wskaźniki emisji najbardziej szkodliwych związków uzyskano dla spalania peletów. Wynika to ze szczególnie niekorzystnych warunków jego spalania – w złożu stacjonarnym, o stosunkowo zwartej strukturze, przy wyłączonym systemie automatycznego podawania paliwa i powietrza, gwarantowanego przez system automatyki kotła. Warunki takie odzwierciedlają spalanie biopaliwa przy stosunkowo wysokiej temperaturze powietrza zewnętrznego, kiedy spalanie paliwa z pełną wydajnością kotła wydaje się być niepotrzebne. Wyniki te potwierdzają opinię, że pelety nie tylko należy spalać w specjalnie skonstruowanych kotłach, wyposażonych w pełną automatykę, ale również z co najmniej 70% wydajnością kotła [12]. Zmniejszenie wydajności kotła poprzez ograniczenie dostępu powietrza, co często ma miejsce podczas spalania konwencjonalnych paliw stałych – koksu czy węgla, a tu było realizowane poprzez wyłączenie systemu automatycznego podawania paliwa i powietrza, skutkuje znaczącym wzrostem emisji LZO. Stosunkowo niskie były mierzone równocześnie stężenia tlenku węgla i tlenków azotu, wahały się w przedziale 1000-1600 ppm oraz 100-176 ppm odpowiednio dla CO i NO_x [13]. W przypadku spalania szczap sosnowych w kominku stężenia tlenku węgla na etapie rozpalania wahały się w przedziale 2600-2900 ppm, obniżając się do średniej wartości 500 ppm już po 10 minutach od początku rozpalania wsadu. Jednocześnie stężenia NO_x nie przekraczały 100 ppm. Stosunkowo niskie stężenia tlenków azotu wynikają z niskich temperatur spalania drewna z

niedoborem powietrza. Małe stężenia tlenku węgla – typowego produktu niepełnego spalania paliwa, prawdopodobnie wynikały z faktu, iż w warunkach niedoboru tlenu przede wszystkim miał miejsce proces odgazowania frakcji organicznej z drewna – jego wylęwanie.

4. Wnioski

Spalanie drewna w postaci szczap w typowych kominkach bądź peletu powoduje emisję nie tylko normowanych zanieczyszczeń powietrza, CO i NO_x, ale również lotnych związków organicznych.

W spalinach oznaczono 21 związków – węglowodory alifatyczne (pentan, n-heksan i undekan), węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, etylobenzen, propylobenzen i ksylen), aldehydy (formaldehyd, acetaldehyd, propionowy, izobutyłowy, masłowy, walerianowy i izowalerianowy), alkohole (metanol, etanol, propanol, butanol i alkohol amylowy) oraz jeden keton – aceton. Ich stężenia były znacznie wyższe na etapie rozpalania – początku samodzielnego spalania paliwa, czyli praktycznie pirolizy. Pełne spalanie wsadu powodowało wzrost temperatury i dopalenie większości odgazowanych LZO.

Wyjątkowo wysokie wskaźniki emisji zanieczyszczeń podczas spalania peletu wynikają ze spalania ich w niewłaściwych warunkach – przy wyłączonej automatyce podawania paliwa i powietrza, a więc niedoborze tlenu. Wskazuje to na konieczność spalania biopaliw w tej postaci w małych kotłach grzewczych w warunkach jego co najmniej 70% obciążenia, przy prowadzeniu procesu spalania w systemie pełnego zautomatyzowania, co potwierdza literatura. Problemem jest konieczność gromadzenia nadwyżki wytworzonej energii cieplnej, jeżeli temperatura zewnętrzna nie wymaga całkowitego odbioru wytworzonego ciepła.

Literatura

1. Varhegyi G., Chen H., Godoy S.: Thermal decomposition of wheat, oat, barley and Brassica carinata straw. A kinetic study, *Energy & Fuels*, 2009, 23 (2009), 646-652.
2. Demirbas A.: Importance of biomass energy sources for Turkey, *Energy Policy*, 2008, 36, 834-842.
3. Chao C.Y.H., Kwong P.C.W., Wang J.H., Cheung C.W., Kendall G.: Co-firing coal with rice husk and bamboo and the impact on particulate matters and associated PAHs emissions, *Biores. Technol.*, 2008, 99, 83-93.
4. Heykiri-Acma H.: Combustion characteristics of different biomass materials, *Energy Convers. Mgmt.*, 2003, 44, 155-162.
5. Demibras A.: Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress Energy Comb. Sci.* 2004, 30, 219.
6. Śliwińska E., Śliwowski L.: Zdrowotne aspekty opalania drewnem, *Instal*, 2000, v. 3.
7. Kordylewski W.: Spalanie i paliwa, wyd. PWR, 2001.
8. Dz. U. 2010, nr 16 poz. 87
9. Olsson M., Kjaellstrand J, Petersson G.: Specific chimney emissions and biofuel characteristics of softwood pellets for residential heating in Sweden, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24, 51-57.
10. Boman C., Nordin A., Thaning L.: Effects of increased biomass pellet combustion on ambient air quality in residential areas – a parametric dispersion modelling study, *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24, 465-474.

11. Czekaj M, Suchecki T.T.: Assessment of air quality in Sucha Beskidzka County, Poland, in 2000-2006 by the index of Air Quality, Polish J. Environmental Studies, 2008, 17, nr 3A, 125-129.
12. Bignal K.L., Langridge S., Zhou J.L.: Release of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and particulate matter from biomass combustion in a wood-fired boiler during varying boiler conditions, Atmosph. Environ., 2008, 42, 8863-8871.
13. Musialik-Piotrowska A., Kordylewski W., Ciolek J., Mościcki K.: Characteristics of air pollutants emitted from biomass combustion in small retort boiler, Environ. Prot. Eng., 2010, 36, nr 2, 123-131.