Instytut Zrównoważonej Energetyki

ENERGETYCZNE I ŚRODOWISKOWE ASPEKTY PRACY URZĄDZEŃ GRZEWCZYCH ZASILANYCH BIOMASĄ

Redakcja naukowa:
Krzysztof Sornek
Katarzyna Szramowiat-Sala

Wydawnictwo Instytutu Zrównoważonej Energetyki

Instytut Zrównoważonej Energetyki

ENERGETYCZNE I ŚRODOWISKOWE ASPEKTY PRACY URZĄDZEŃ GRZEWCZYCH ZASILANYCH BIOMASĄ

Redakcja naukowa:
Krzysztof Sornek
Katarzyna Szramowiat-Sala

Wydawnictwo Instytutu Zrównoważonej Energetyki

Redakcja:

Redaktor naczelny:	Krzysztof Sornek
Redakcja naukowa monografii:	Krzysztof Sornek
	Katarzyna Szramowiat-Sala
Skład i łamanie:	Redakcja
Korekta:	Redakcja
Projekt okładki:	Redakcja

Recenzenci:

dr Robert Kubica
dr inż. Tomasz Mirowski

Adres Wydawnictwa:

31-315 Kraków, ul. E.W. Radzikowskiego 100B/43, tel. 735 753 110
wydawnictwo@ize.org.pl

Ilustracja z okładki: Volodymyr1971/Shutterstock.com

© Copyright by Instytut Zrównoważonej Energetyki - Wydawnictwo

ISBN: 978-83-954975-0-6

Wydanie 1
Kraków 2019

SPIS TREŚCI

1. Przedmowa 7

2. Rozdział 1:
Emisja stacjonarna a pył zawieszony w powietrzu 9
Katarzyna Szramowiat-Sala, Anna Korzeniewska

3. Rozdział 2: 33
Przegląd możliwości obniżenia emisji szkodliwych składników spalin z procesów spalania w jednostkach centralnego ogrzewania
Anna Korzeniewska, Katarzyna Szramowiat-Sala, Aleksandra Hudek, Wiktoria Waja, Winicjusz Bannert, Michał Starowicz, Janusz Gołaś

4. Rozdział 3:
Analiza spalania paliwa w kotle wsadowym na słomę pod kątem automatyzacji jego pracy 47
Wojciech Goryl, Mariusz Filipowicz

5. Rozdział 4:
Wpływ sposobu nawiewu powietrza do paleniska oraz sterowania pracą kominka akumulacyjnego na emisję tlenku węgla do atmosfery 61
Krzysztof Sornek, Mariusz Filipowicz, Kamila Rzepka

6. Rozdział 5:
Praktyczne możliwości wykorzystania wkładu kominkowego jako źródła ciepła w mikroskalowym systemie kogeneracyjnym 78
Krzysztof Sornek, Radosław Kot, Małgorzata Mikrut, Agata Halińska

PRZEDMOWA

Biomasa od najdawniejszych czasów jest wykorzystywana do ogrzewania - spalanie drewna przez długi czas stanowiło jedyne źródło ciepła dla człowieka pierwotnego. W czasach starożytnego Rzymu drewno było tym, czym dla naszej cywilizacji jest węgiel kamienny, gaz i ropa naftowa. Drewno było najważniejszym źródłem energii aż do XVIII w., kiedy to nastąpiła rewolucja przemysłowa i na masową skalę zaczęto wykorzystywać paliwa kopalne. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, w związku z malejącymi zasobami surowców kopalnych oraz zanieczyszczeniami emitowanymi przy ich spalaniu, wykorzystanie biomasy staje się znów popularne.

Podstawowym zastosowaniem biomasy jest wytwarzanie ciepła. Ze względu na swoje właściwości, biomasa najbardziej efektywnie może być wykorzystywana w małych układach i urządzeniach występujących w skali lokalnej (np. w jednostkach stosowanych w budynkach mieszkalnych, gospodarstwach rolnych czy ciepłowniach osiedlowych).

Wśród urządzeń zasilanych biomasą można wyróżnić kotły grzewcze, wkłady kominkowe, kominki i piece akumulacyjnego oraz kozy. Jako paliwo najczęściej wykorzystuje jest drewno kawałkowe, pelety, brykiet lub słoma. Ważną kwestią są tutaj aspekty środowiskowe. Przyjmuje się, że w procesie spalania biomasy globalny bilans emisji dwutlenku węgla jest zerowy, jednakże należy zwrócić uwagę na lokalną emisję do atmosfery tlenku węgla, tlenków azotu, pyłów, związków organicznych oraz innych zanieczyszczeń. Temu zagadnieniu jest poświęcona znaczna część niniejszej monografii. Opisane zostały w niej poszczególne rodzaje zanieczyszczeń, a także sposoby ich ograniczania pod kątem spełnienia wymogów stawianych urządzeniom grzewczym przez dyrektywę 2009/125/WE.

Wykorzystanie biomasy nie ogranicza się wyłącznie do wytwarzania ciepła. Poza układami scentralizowanymi, również w układach małej i mikro skali podejmowane są próby wdrożenia dodatkowych funkcjonalności do urządzeń grzewczych – mianowicie możliwości wytwarzania energii elektrycznej. Praktyczne aspekty związane z budową systemu mikrokogeneracyjnego, złożonego z typowego wkładu kominkowego oraz dostępnych na rynku generatorów termoelektrycznych zostały omówione w ostatnim rozdziale monografii.

Redakcja

ROZDZIAŁ 1
EMISJA STACJONARNA A PYŁ ZAWIESZONY W POWIETRZU

Katarzyna Szramowiat-Sala[1,2,*], Anna Korzeniewska[1]

[1)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2)] Instytut Zrównoważonej Energetyki, ul. E.W. Radzikowskiego 100B/43, 31-315 Kraków
*) katarzyna.szramowiat@agh.edu.pl, +48 12 617 21 76

Zanieczyszczenia pyłowe w powietrzu stanowią istotne zagrożenie dla zdrowia człowieka, jak również dla ekosystemów środowiska. Mechanizm tworzenia aerozoli atmosferycznych jest złożony, co wpływa na ich różnorodność pod względem fizycznym i chemicznym. Znanych jest wiele źródeł pyłów w powietrzu, naturalnych, jak i antropogenicznych, spośród których emisja w wyniku spalania paliw stałych w jednostkach centralnego ogrzewania (emisja stacjonarna) stanowi największe zagrożenie. W niniejszym rozdziale scharakteryzowano pył zawieszony występujący w powietrzu oraz jego najważniejsze składniki chemiczne. Dokonano również przeglądu wybranych prac opisujących emisję cząstek stałych ze spalania stacjonarnego oraz ich wpływ na zanieczyszczenie powietrza.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie powietrza, w szczególności stężenie pyłu zawieszonego, skupia coraz większą uwagę naukowców. Obecność dużych ilości cząstek stałych w atmosferze oddziałuje zarówno na klimat jak i na zdrowie człowieka, zwłaszcza na układ krwionośny i oddechowy. Długo- lub krótkotrwała ekspozycja na działanie pyłu zawieszonego w powietrzu, szczególnie w stężeniach przekraczających dopuszczalne normy, może nieść ze sobą zróżnicowane skutki zdrowotne. W związku ze wzrastającym zagrożeniem, jakie niesie ze sobą wysokie stężenie pyłu zawieszonego, Komisja Europejska ustanowiła dyrektywy, regulujące dzienny limit zawartości pyłu w powietrzu. Wprowadzenie obostrzeń względem ograniczenia emisji cząstek PM10 i PM2.5 pokazało, że problem ten dotyczy wielu krajów w Europie, a tym samym wielu miast w Polsce, a efektywne przeciwdziałanie wzrastającym emisjom zanieczyszczeń pyłowych jest niezmiernie trudne i wymaga zastosowania wielu mechanizmów.

Należy zwrócić uwagę, że od czasu wielkiego smogu londyńskiego[1] zmieniło się bardzo dużo. Podejmowane działania, w tym rozwój ustawodawstwa w zakresie ochrony powietrza, doprowadziły do faktycznej polepszenia jego jakości. Postęp technologiczny, który częściowo zainspirowały przepisy, również przyczynił się do poprawy jakości powietrza w Europie. Modernizacja konstrukcji silników wpłynęła na poprawę efektywności wykorzystania paliwa. Nowe samochody wyposażone w silniki wysokoprężne zaopatrzone są w filtry cząstek stałych (DPF – *diesel particulate filter*). Zakłady przemysłowe stosują coraz bardziej efektywne narzędzia ograniczania emisji zanieczyszczeń. Uruchamiane są nowe programy finansowane ze środków Narodowego i Wojewódzkich Funduszy Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej wpływające na poprawę jakości powietrza, jak PONE (Program Ograniczenia Niskiej Emisji) oraz podnoszące świadomość ekologiczną społeczeństwa.

Niemniej jednak, w przypadku innych zanieczyszczeń, w tym aerozoli atmosferycznych, rezultaty poprawy jakości powietrza są mniej oczywiste. Reakcje chemiczne zachodzące w atmosferze, a przede wszystkim przyzwyczajenia człowieka do określonych działań gospodarczych utrudniają przeciwdziałanie emisji tych zanieczyszczeń. Te przyzwyczajenia wynikają często z dwóch czynników: z braku świadomości ekologicznej oraz ze względów ekonomicznych, w wyniku których do ogrzewania domów stosowane są kotły o niskiej klasie energetycznej, w których spalane są niskiej jakości paliwa a nawet odpady komunalne. Bardzo często względy ekonomiczne postawione są niestety ponad świadomością ekologiczną. Nieodpowiednia instalacja centralnego ogrzewania i gorszej klasy paliwo wpływają na jakość przebiegu procesu spalania, nie wypalając najbardziej niebezpiecznych składników spalin, przyczyniając się tym samym do emisji cząstek stałych wraz z zaadsorbowanymi na ich powierzchni substancjami niebezpiecznymi. W takim przypadku mówimy o tzw. „niskiej emisji".

W niniejszym rozdziale scharakteryzowano pył zawieszony, jako jeden z czynników będących zanieczyszczeniem powietrza, oraz przedstawiono charakterystyczne dla pyłu zawieszonego składniki chemiczne. W kolejnej części pracy przedstawiono opis wybranych dotychczas przeprowadzonych badań emisji cząstek stałych emitowanych na skutek stacjonarnego spalania paliw stałych w jednostkach centralnego ogrzewania.

[1] Wielki smog londyński – utrzymywał się w Londynie od 5 do 9 grudnia 1952 roku i został utworzony z wyemitowanych do atmosfery gazów, pochodzących głównie z kominów mieszkań i fabryk oraz spalin samochodowych. Smog doprowadził do środowiskowej katastrofy oraz śmierci tysięcy londyńczyków. Większość ofiar wielkiego smogu zmarła na skutek niewydolności płuc oraz hipoksji. Oprócz tego bardzo wysokie stężenie dwutlenku siarki w atmosferze prowadziło do silnych uszkodzeń układu oddechowego oraz trwałego uszkodzenia oskrzeli.

2. Charakterystyka pyłu zawieszonego i jego składników chemicznych

2.1. Pył zawieszony (PM)

W skład atmosfery ziemskiej, poza stałymi składnikami gazowymi, wchodzą komponenty ciekłe oraz stałe. Są one zwane aerozolami atmosferycznymi, lub pyłami zawieszonymi (PM – *particulate matter*). Aerozole są składnikami dwufazowymi, w których cząstki ciekłe lub stałe stanowią fazę zdyspergowaną, a powietrze – fazę dyspergującą. Są one obecne zarówno w stratosferze, jak i w troposferze. Źródłami aerozoli atmosferycznych są zarówno procesy naturalne jak i antropogeniczne . Cząstki pyłowe generowane są przez erozję wietrzną powierzchni glebowych, poprzez działalność rolniczą czy też ruchy fal morskich emitujących krople soli morskiej. Reakcje chemiczne zachodzące w atmosferze, np. utlenianie ditlenku siarki, amoniaku czy też tlenków azotu, prowadzą do tworzenia się wtórnych aerozoli organicznych i nieorganicznych. W zależności od pochodzenia i rozmiarów cząstek, aerozole różnią się składem chemicznym od rozcieńczonych w wodzie kwasów lub soli (aerozole w warstwie troposferycznej), poprzez zaabsorbowane związki organiczne, aż po materiały mineralne (piasek) i toksyczne metale ciężkie (Pb, Hg, As). Biorąc pod uwagę pochodzenie oraz wizualny wygląd, wśród aerozoli można wyróżnić:

- kurz (cząstki stałe rozproszone w powietrzu w postaci aerozolu),
- opary (efekt procesów przemysłowych w odlewniach, spawalniach, itd.),
- dymy (efekt procesów spalania, niepalne pozostałości węgla zwane popiołem lotnym),
- mgły (rezultat kondensacji drobnocząsteczkowych kropli w większe)
- smog (kombinacja dymów i mgły)
- mgławice (efekt zarówno źródeł naturalnych jak i antropogenicznych) [1].

Najważniejszym parametrem charakteryzującym naturę aerozoli atmosferycznych jest rozmiar ich cząstek. Rozmiary cząstek aerozoli wahają się od 2 nm do kilkuset μm. Ich kształt jest różny, a miarą ich wielkości jest tzw. średnica aerodynamiczna (AD – *aerodynamic diameter*).

Klasyfikacja aerozoli atmosferycznych pod względem wielkości średnicy aerodynamicznej ich cząstek pozwala na uśrednianie właściwości fizycznych i chemicznych pyłów zawieszonych. Aerozole atmosferyczne zostały skategoryzowane na:

- frakcję gruboziarnistą (*coarse mode*), obejmującą cząstki o średnicy aerodynamicznej zawierającej się w przedziale między 2,5 a 10 μm, oraz
- frakcję drobnoziarnistą (*fine mode*), obejmującą cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej 2,5 μm.

W tej drugiej wyróżniono z kolei grupę cząstek nukleacyjnych Aitkena – *nucleation/Aitken mode* – (0,005 < AD < 0,1 μm), oraz grupę cząstek akumulacyjnych – *accumulation mode* – (0,1 < AD < 2,5 μm).

Inną, częściej stosowaną klasyfikacją aerozoli jest podział na:

- TSP – *total suspended particles*– odnoszącą się do frakcji aerozoli obejmującą całkowitą zawartość cząstek stałych w atmosferze,
- PM10 – odnoszącą się do frakcji aerozoli obejmującą cząstki o średnicy aerodynamicznej równej i poniżej 10 μm,
- PM2.5 – odnoszącą się do frakcji aerozoli obejmującą cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej i równej 2,5 μm,
- PM1 – odnoszącą się do frakcji aerozoli obejmującą cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej i równej 1 μm [2].

Cząstki rozproszone w powietrzu podlegają wielu transformacjom oraz interakcjom z otaczającym je środowiskiem, przez co zmienia się zarówno rozmiar jak i skład chemiczny tych cząstek. Podczas ich krótkiego życia atmosferycznego, które może trwać od kilku dni do nawet kilku tygodni, zachodzą takie reakcje jak: kondensacja związków gazowych na już istniejących cząstkach stałych, parowanie, koagulacja i agregacja z innymi cząstkami w powietrzu, oraz reakcje chemiczne z gazowymi prekursorami w atmosferze. Aerozole są ostatecznie usuwane z atmosfery w wyniku inkorporacji cząstek w proces tworzenia chmur i późniejszych opadów atmosferycznych (depozycja mokra) lub w wyniku sedymentacji (depozycja sucha) [1,2].

Whitby [3] zwrócił uwagę, że rozróżnienie aerozoli wg określonych frakcji jest kwestią fundamentalną w nauce dotyczącej aerozoli atmosferycznych. Odmienność procesów, którym podlegają różnego rozmiaru cząstki rozproszone w powietrzu, prowadzi do ich odmienności w składzie chemicznym i właściwościach fizycznych. Cząstki frakcji drobnoziarnistej powstają głównie w wyniku reakcji atmosferycznych, kondensacji czy koagulacji, natomiast cząstki frakcji gruboziarnistej z kolei emitowane są bezpośrednio do atmosfery w wyniku procesów mechanicznych, tj. procesy spalania, transport, niszczenie budynków, odparowanie aerozolu morskiego, pyłki, zarodniki pleśni, oraz szczątki roślin i owadów. Cząstki frakcji grubo- i drobnoziarnistych różnią się także długością życia atmosferycznego. Cząstki drobne mogą przebywać w atmosferze przez kilka dni do kilku tygodni, pokonując w tym czasie setki bądź nawet tysiące kilometrów. Z kolei żywotność cząstek grubych to kilka godzin, w ciągu których mogą być transportowe na odległości kilkudziesięciu kilometrów. Zatem cząstki drobne i grube są generowane oddzielnie, są przekształcane oddzielnie, są usuwane oddzielnie i zazwyczaj są chemicznie różne [3].

Na skutek reakcji, którym podlegają aerozole w atmosferze, zmienia się nie tylko kształt cząstek aerozoli, czy wielkość ich średnicy aerodynamicznej. Zmianom podlega również skład chemiczny cząstek aerozoli różniący się w zależności od źródła, z którego emitowane jest to zanieczyszczenie, oraz od pory roku i lokalizacji. Skład chemiczny pyłów zawieszonych jest złożony i z biegiem czasu identyfikowane są coraz to nowe związki chemiczne, poczynając od frakcji węglowej poprzez skład pierwiastkowy (uwzględniający zawartość metali ciężkich) oraz wielkocząsteczkowe związki organiczne. Charakterystyka chemiczna pyłów zawieszonych wciąż stanowi wyzwanie dla wielu naukowców. Jednakże, tylko na jej podstawie możliwa jest

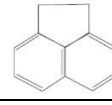
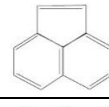
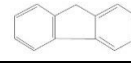
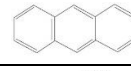
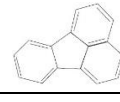
identyfikacja źródeł emisji. Każdy ze składników pyłów pochodzi z wielu źródeł, z kolei każde źródło emituje wiele związków chemicznych wchodzących w skład cząstki stałej [4].

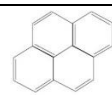
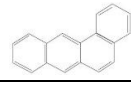
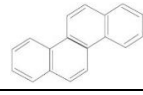
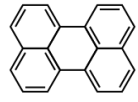
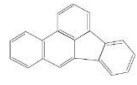
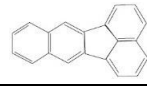
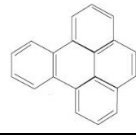
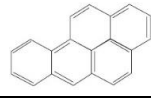
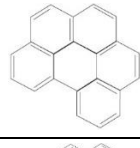
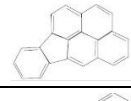
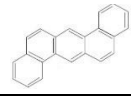
Skład chemiczny PM determinuje takie właściwości fizyczne PM jak pole powierzchni, gęstość, a także własności optyczne i higroskopijność. Właściwości te odpowiadają za oddziaływanie aerozolu atmosferycznego na bilans promieniowania ziemskiego, opady atmosferyczne, procesy chmurowe, heterogeniczne reakcje chemiczne, a także zdrowie człowieka. Za oddziaływanie aerozolu atmosferycznego na zdrowie człowieka odpowiada jeszcze jedna, bezpośrednio związana ze składem chemicznym własność PM, jaką jest zdolność i skuteczność zatrzymywania na powierzchni swoich cząstek różnych toksycznych par i gazów [5]. W poniższej części omówione zostaną związki, które są identyfikowane jako składniki cząstek stałych.

2.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w pyle zawieszonym

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są powszechnie występującymi w atmosferze związkami organicznymi zarówno w fazie fazowej (związki o niskiej masie cząsteczkowej) i w fazie związanej z cząstkami pyłu zawieszonego (związki o wysokiej masie cząsteczkowej) [6]. WWA zawierają skondensowane pierścienie aromatyczne bez podstawników. Wykazują właściwości hydrofobowe.

***Tabela 1**. Najczęściej oznaczane w pyle zawieszonym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.*

Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa molowa, g/mol	Temperatura wrzenia, °C
Naftalen	$C_{10}H_8$		128,2	218,0
Acenaften	$C_{12}H_{10}$		154,2	96,2
Acenaftylen	$C_{12}H_8$		154,2	265,0-275,0
Fluoren	$C_{13}H_{10}$		166,2	295,0
Fenantren	$C_{14}H_{10}$		178,2	340,0
Antracen	$C_{14}H_{10}$		178,2	342,0
Fluoranten	$C_{16}H_{10}$		202,3	375,0

Piren	$C_{16}H_{10}$		202,3	404,0
Benzo(a)antracen	$C_{18}H_{12}$		228,3	437,5
Chryzen	$C_{18}H_{12}$		228,3	448,0
Perylen	$C_{20}H_{12}$		252,3	467,5
Benzo(k)fluoranten	$C_{20}H_{12}$		252,3	480,0
Benzo(b)fluoranten	$C_{20}H_{12}$		252,3	481,2
Benzo(e)piren	$C_{20}H_{12}$		252,3	492,3
Benzo(a)piren	$C_{20}H_{12}$		252,3	495,0
Benzo(g,h,i)perylen	$C_{22}H_{12}$		276,3	500,0
Indeno(1,2,3-c,d)piren	$C_{22}H_{12}$		276,3	530,0
Dibenzo(a,h)antracen	$C_{22}H_{14}$		278,4	269,0-270,0

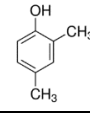
Wiele z nich podejrzewanych jest lub ma udowodnione własności rakotwórcze, jak na przykład benzo(a)piren. WWA zawsze występowały w środowisku, jednak rozwój cywilizacyjny i technologiczny spowodował wzrost narażenia na te związki, a tym samym niesie za sobą negatywny wpływ na środowisko oraz szkodliwe efekty zdrowotne [7]. Obecność WWA została zarejestrowana w osadach dennych [8], glebie [9] i w atmosferze [10]. Aktualnie ponad 650 wzorów strukturalnych WWA zamieszczonych jest przez Amerykański Narodowy Instytut Standaryzacji i Technologii (NIST – National Institute of Standards and Technology) w NIST Special Publication 922/2011, nt. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Structure Index. WWA powstają podczas niecałkowitego spalania wszystkich węglowodorów z wyjątkiem metanu. Wydzielają

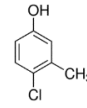
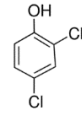
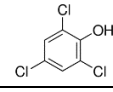
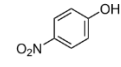
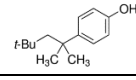
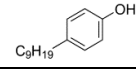
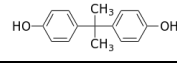
się także w trakcie spalania drewna iglastego oraz węgla [11], palenia papierosów, produkcji asfaltu, pracy pieców koksowniczych. Są także obecne w spalinach samochodowych i smole pogazowej [12]. Na obszarach miejskich i przemysłowych WWA są prawie w całości generowane w wyniku działalności antropogenicznej [13]. Z powodu ich wysokiej toksyczności, mutagenności i kancerogenności WWA przykuwają uwagę wielu naukowców [14–16]. Tabela 1 przedstawia charakterystykę najczęściej oznaczanych w pyle zawieszonym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

2.4. Fenole i nitrofenole w pyle zawieszonym

Fenole i nitrofenole są związkami organicznymi powszechnie występującymi w atmosferze zarówno w formie gazowej, w formie związanej z organiczną frakcją pyłu zawieszonego oraz w formie ciekłej w deszczu [17–19]. Związki te powstają w wyniku reakcji fotoutleniania lotnych związków organicznych [20]. Są również uwalniane w wyniku emisji z różnych źródeł, tj. ze spalania paliw silnikowych lub spalania biomasy [17,21]. Związki te charakteryzują się znaczną toksycznością i higroskopijnością, w związku z czym stanowią one zagrożenie dla zdrowia człowieka. Wpływają one również niekorzystnie na procesy tworzenia chmur, wpływając tym samym na natężenie promieniowania słonecznego. Niektóre z tych związków, jak nonylofenol, 4-tert-oktylofenol oraz bisfenol A są uważane za tzw. związki endokrynnie czynne (EDC – *endocrine disruptive compounds*), wpływając negatywnie na gospodarkę hormonalną człowieka. EDC są obecne w produktach codziennego użytku: w detergentach, dezynfektantach, środkach czyszczących. Znalazły również swoje zastosowanie w przemyśle: jako zwilżacze, emulsyfikatory pestycydów, stabilizatory polimerów, środki dyspergujące, środki zwiększające rozpuszczalność [22]. Wpływają one przede wszystkim na układ hormonalny człowieka, rozregulowując gospodarkę oraz produkcję takich hormonów jak estrogen czy estradiol [23–25]. W tabeli 2 przedstawiono fizykochemiczną charakterystykę fenoli i nitro-fenoli.

***Tabela 2**. Charakterystyka fenoli i nitro-fenoli.*

Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa molowa, g/mol	Temperatura wrzenia, °C
Fenol	C_6H_5OH		94,1	181,7
2-chlorofenol	C_6H_5ClO		128,6	174,9
2,4-dimetylofenol	$C_8H_{10}O$		122,2	211,5

4-chloro-3-metylofenol	C_7H_7ClO		142,6	235,0
2,4-dichlorofenol	$C_6H_4Cl_2O$		163,0	210,0
2-nitrofenol	$C_6H_5NO_3$		139,1	216,0
2,4,6-trichlorofenol	$C_6H_3Cl_3O$		197,4	249,0
4-nitrofenol	$C_6H_5NO_3$		139,1	279,0
4-tert-oktylofenol	$C_{15}H_{24}O_2$		236,3	175,0
Pentachlorofenol	C_6Cl_5OH		266,3	309,0-310,0
Nonylofenol	$C_{15}H_{24}O$		220,4	293,0-297,0
Bisfenol A	$C_{15}H_{16}O_2$		228,3	360,5

2.5. Monosacharydy, disacharydy, alkohole cukrowe, cukry bezwodne w pyle zawieszonym

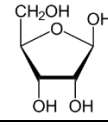
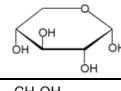
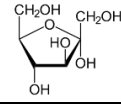
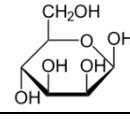
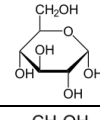
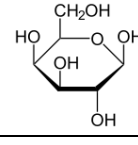
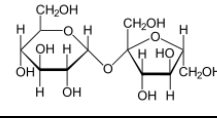
Monosacharydy, inaczej znane jako cukry proste, najczęściej składają się z 3-7 atomów węgla. Wśród monosacharydów wyróżnia się aldozy i ketozy – w zależności od tego, którą grupę funkcyjną (aldehydową czy ketonową) posiada cząsteczka cukru. Najczęściej występującym w pyle zawieszonym monocukrem jest α- i ß-glukoza [26]. Cukry te służą jako ważne źródło węgla dla mikroorganizmów. Dwucukry, inaczej – disacharydy, składają się z dwóch monosacharydów. Najczęściej są to heksozy, tj. glukoza, fruktoza, mannoza i galaktoza, oraz pentozy, tj. ryboza i ksyloza, które, tworząc dwucukier, połączone są między sobą połączeniem glikozydowym. Do najczęściej oznaczanych w pyle zawieszonym dwucukrów należą sacharoza (disacharyd złożony z glukozy i fruktozy) i trehaloza (disacharyd złożony z dwóch cząsteczek glukozy) [26].

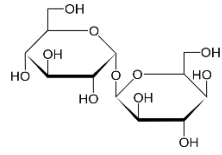
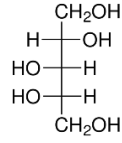
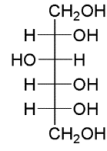
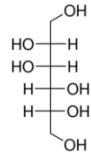
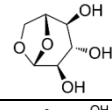
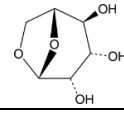
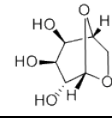
Alkohole cukrowe (cukrole) to alkohole polihydroksylowe (poliole) zawierające po jednej grupie hydroksylowej (–OH) przy każdym atomie węgla. Są to zredukowane formy sacharydów. Do najważniejszych cukroli należą arabitol oraz mannitol. Poliole powszechnie występują w algach, grzybach i porostach. Mannitol i arabitol w pyle

zawieszonym są uważane jako indykatory występowania zarodników grzybów [27]. Cukry często traktowane są również jako wskaźniki pochodzenia pyłu z gleby [28].

Cukry bezwodne są produktami utleniania zachodzącego podczas procesów spalania drewna zawierającego celulozę i hemicelulozę [29,30]. Jednym z głównych przedstawicieli cukrów bezwodnych, charakteryzującym się stabilnością w atmosferze, przez co jest uznany jako wskaźnik spalania biomasy, jest lewoglukozan (1,6-anhydro-ß-D-glukopiranoza) [31]. Równie znanymi cukrami bezwodnymi są mannozan (1,6-anhydro-ß-D-mannopiranoza) i galaktozan (1,6-anhydro-ß-D-galaktopiranoza), które również emitowane są podczas spalania drewna. Stosunek stężeń lewoglukozanu i mannozanu wykorzystywany jest do identyfikacji rodzaju spalanego drewna: twardego czy miękkiego [32]. Tabela 3 przedstawia charakterystykę fizykochemiczną mono- i dwucukrów, cukroli i cukrów bezwodnych.

***Tabela 3**. Charakterystyka monosacharydów, disacharydów, alkoholi cukrowych i cukrów bezwodnych.*

	Nazwa związku	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa molowa [g/mol]	Temperatura topnienia [°C]
Monosacharydy	**Ryboza**	$C_5H_{10}O_5$		150,1	95,0
	Ksyloza	$C_5H_{10}O_5$		150,1	144,0– 145,0
	Fruktoza	$C_6H_{12}O_6$		180,2	103,0
	Mannoza	$C_6H_{12}O_6$		180,2	129,0 – 133,0
	Glukoza	$C_6H_{12}O_6$		180,2	146,0
	Galaktoza	$C_6H_{12}O_6$		180,2	163,0 – 165,0
Disacharydy	**Sacharoza**	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342,3	160,0 – 192,0

	Trehaloza	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342,3	135,0 – 260,0
Alkohole cukrowe	**Arabitol**	$C_5H_{12}O_5$		152,1	103,0
	Sorbitol	$C_6H_{14}0_6$		182,2	110,0 – 112,0
	Mannitol	$C_6H_{14}0_6$		182,2	166,0 – 168,0
Cukry bezwodne	**Lewoglukozan**	$C_6H_{10}O_5$		162,1	174,0 – 177,0
	Mannozan	$C_6H_{10}O_5$		162,1	182,0 – 184,0
	Galaktozan	$C_6H_{10}O_5$		162,1	226,0

2.6. Składniki jonowe w pyle zawieszonym

Jony amonowe (NH_4^+), azotanowe (NO_3^-) i siarczanowe (SO_4^{2-}) w pyle zawieszonym powstają w wyniku procesów wtórnych zachodzących pomiędzy wyemitowanymi gazami NH_3, NO_X i SO_2 a pyłem zawieszonym. Mianuje się je bardzo często jako wtórne aerozole nieorganiczne (SIA – *secondary inorganic aerosols*) [2]. SIA redukują widoczność, wpływają na powstawanie kwaśnych deszczy i wywołują choroby układu oddechowego człowieka [33].

Jony amonowe

Jony amonowe odgrywają istotną rolę w neutralizacji kwasów; wchodząc w reakcje z jonami siarczanowymi bądź azotanowymi, tworząc odpowiednio $(NH_4)_2SO_4$ i NH_4NO_3. Z uwagi na pół lotny charakter jonów azotanowych, jony amonowe

w pierwszej kolejności reagują z jonami siarczanowymi, pozostawiając azotany w formie gazowej. W przypadku braku siarczanów, jony amonowe wchodzą w reakcje z jonami amonowymi. Jony amonowe emitowane są z odpadów zwierzęcych, czy też podczas stosowania nawozów, działalności przemysłowej i naturalnych procesów zachodzących w glebie. Czas życia jonów amonowych w niższych warstwach atmosfery jest stosunkowo krótki i wynosi około 10 dni. NH_4^+ najczęściej odkłada się w atmosferze bezpośrednio w pobliżu źródła pochodzenia. Jednak może być transportowany na dystansie nawet do 1500 km. Czas życia i droga transportu jonów amonowych mogą się wydłużyć w zależności od panujących warunków meteorologicznych i stężenia cząstek w atmosferze. NH_4^+ usuwany jest z atmosfery w wyniku mokrej lub suchej depozycji [34].

Jony azotanowe

Tlenki azotu (NO_X = NO + NO_2) emitowane są podczas procesów spalania paliw kopalnych, biopaliw i biomasy. Źródłem tlenków azotu w atmosferze są również naturalne procesy, tj. wyładowania atmosferyczne, czy też reakcje mikrobiologiczne zachodzące w glebie. NO zostaje utleniony do NO_2 w obecności ozonu lub wolnych rodników (HO_2 i RO_2).

Reakcje chemiczne i fotochemiczne zachodzące z tlenkami azotu powodują ich usuwanie z atmosfery. Pod wpływem działania energii promieniowania słonecznego w tlenkach azotu zerwaniu ulegają wiązania, a produkty reakcji podlegając dalszym przemianom stają się inicjatorami smogu fotochemicznego. Tlenki azotu charakteryzują się krótkim czasem życia w atmosferze. Warunki panujące w atmosferze wpływają na czas, w którym tlenki azotu są utleniane. Może to być kilka godzin lub nawet dni. Ostatecznym produktem jest kwas azotowy (HNO_3) [34].

Jony siarczanowe

Tlenki siarki produkowane są głównie podczas procesów spalania paliw zawierających siarkę. Rozpady biologiczne są również naturalnym źródłem tlenków siarki w atmosferze. SO_2 są utleniane do kwasu siarkowego VI. Niektóre ze związków siarki mogą występować w atmosferze w dwóch stanach skupienia. Najczęściej występującymi są faza gazowa i forma jonowa w uwodnionych cząstkach aerozoli czy rozpuszczona w kroplach. Siarka w atmosferze może występować na pięciu stopniach utlenienia. Najbardziej reaktywne związki siarki mają niższe stopnie utlenienia i znajdują się w fazie gazowej. Formy zredukowane na -2 i -1 stopniu utlenienia szybko ulegają reakcjom utlenienia przez rodniki hydroksylowe i inne utleniacze, dlatego ich czas życia w atmosferze waha się w obszarze kilku dni. Związki siarki występujące na wyższych stopniach utlenienia (+6) występują m.in. w kroplach i ich czas życia zależy od depozycji suchej i mokrej.

W przemianach chemicznych, zachodzących w atmosferze, wszystkie zredukowane formy siarki, zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego, podlegają utlenianiu do tego samego produktu gazowego, jakim jest dwutlenek siarki

(SO_2). Dwutlenek siarki charakteryzuje się czasem przebywania w atmosferze od 1 do 4 dni. W wysokich stężeniach oddziałuje negatywnie na rośliny i człowieka. Po utworzeniu dwutlenku siarki, podlega on dalszym reakcjom pod wpływem czynników fizycznych. Najważniejszymi są: prędkość wiatru, skład i kierunek napływającego powietrza, światło słoneczne, temperatura czy wilgotność powietrza. Prawie połowa dwutlenku siarki usuwana jest, w wyniku licznych reakcji utleniania do soli siarczanowych, np. siarczan amonowy lub kwasu siarkowego. Pozostała ilość SO_2 ulega suchej lub mokrej depozycji na powierzchnię morza, lądu i jest absorbowana przez roślinność [34].

Jony sodu i chlorkowe

Sód i chlor są na ogół kojarzone z obecnością w soli morskiej. NaCl stanowi nawet do 90 % objętości soli morskiej [35]. Znaczne ilości jonów sodu i chloru są rejestrowane zimą w pyle zawieszonym; pochodzą one wówczas z soli drogowej, którą posypuje się ulice. Działalność przemysłowa oraz procesy spalania (m.in. węgla kamiennego czy brunatnego) mogą również wpływać na poziomy emisji tych jonów, głownie chloru [32].

Jony potasu

Jony potasu pochodzą głównie ze spalania biomasy, dlatego też są oznaczane jako indykatory spalania tego paliwa [80]. W ilości mniejszej niż 2 % objętości, jony potasu zawarte są w soli morskiej, głównie pod postacią $KMgCl_3$ [35].

2.7. Zawartość metali i pierwiastków śladowych w pyle zawieszonym

Obecność metali, półmetali i metali grup przejściowych została zidentyfikowana zarówno w powietrzu atmosferycznym [36], jak i innych próbkach środowiskowych, w tym cząstek stałych emitowanych z różnych źródeł stacjonarnych [37–41]. Obecność metali w PM jest wynikiem naturalnych procesów [42] oraz emisji wynikającej z działalności człowieka, tj. transportu, przemysłu, z elektrowni, niskiej emisji, spalania śmieci, aktywności budowniczej/remontowej oraz wzburzania otaczających składników zanieczyszczających glebę, na skutek wiatru czy ruchu ulicznego [43]. Glin, magnez, tytan, skand, sód, żelazo i mangan są składnikami skorupy ziemskiej, stąd też naturalnie występują w pyle zawieszonym.

3. Emisja zanieczyszczeń z procesów spalania prowadzonych w domowych instalacja grzewczych – case studies

Spalanie drewna w gospodarstwach domowych jest powszechne w wielu krajach Europy. Zastępując paliwa kopalne biomasą oczekuje się obniżenia emisji gazów cieplarnianych. Jest to jednym z powodów, dla których biomasa promowana jest w ramach polityki łagodzenia zmian klimatu. Komisja Europejska wymusza coraz

większe zużycie biomasy. Jednak czy stosowanie biomasy jako paliwa w domowych urządzeniach grzewczych przyczynia się do obniżenia emisji cząstek stałych? Czy pozwala na zmniejszenie zanieczyszczenia powietrza? W tej sekcji opisane zostaną wyniki uzyskane w ramach badań mających na celu określenie poziomu emisji zanieczyszczeń z domowych urządzeń grzewczych.

Do omówienia emisji zanieczyszczeń z procesów spalania prowadzonych w domowych instalacjach grzewczych wykorzystano prace badawcze przeprowadzone w Finlandii, Polsce i Szwecji.

W badaniach przedstawionych w [44], testowano dwa urządzenia grzewcze:

- nowoczesny piec kaflowy (Hiisi 4, Tulikivi Ltd., Finlandia), który był opalany drewnem bukowym (Fagus sylvatica) i świerkowym (Picea abies), które są powszechnie stosowane jako opał w Europie Środkowej, a także drewnem brzozowym (Betula pubescens), typowym drewnem opałowym w Europie Północnej.
- automatycznie opalany kocioł na pelet (PZ25RL, Biotech Energietechnik GmbH, Austria), w którym spalano powszechnie dostępne na rynku pelety z drewna iglastego

Czech et al. [44] badał zawartość następujących pierwiastków w cząstkach stałych: Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mn, Mo, Na, Pb, S, Ti, W i Zn. W tabeli 5 przedstawiono średnie współczynniki emisji pierwiastków wyrażone w [µg/MJ]. Współczynniki obliczono poprzez powiązanie emisji pierwiastków ze wartością opałową stosowanych paliw, przedstawioną w tabeli 4.

***Tabela 4**. Wartość opałowa netto spalanych paliw*

Spalane paliwo	buk	brzoza	świerk	Pelety z drewna iglastego
Wartość opałowa, MJ/kg	17,79	18,14	18,64	18,38

***Tabela 5**. Średnie współczynniki emisji analizowanych pierwiastków*

Pierwiastek	**Współczynnik emisji, µg/MJ**			
	buk	brzoza	świerk	Pelety z drewna iglastego
Al	45,1	82,5	39,1	22,3
B	3,64	5,45	4,35	5,31
Ba	1,63	1,67	1,94	1,16
Bi	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	15,74
Ca	83,7	89,1	101,7	24,2
Cd	0,97	2,49	0,22	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności
Cr	2,42	3,78	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	1,68

Cu	15,5	6,36	4,18	7,65
Fe	20,5	38,2	29,0	12,1
K	1630	2050	1600	3010
Li	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	4,95
Mn	4,75	7,51	7,41	9,31
Mo	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	0,84
Na	51,2	52,6	53,7	924
Pb	9,80	8,89		1,21
S	393	370	337	754
Ti	0,90	1,62	1,16	0,47
W	Ślad środowiskowy poniżej granicy oznaczalności	13,00	3,76	2,80
Zn	53,5	683	302	139

W przeprowadzonych badaniach największe stężenia w cząstkach stałych oznaczono dla K, S, Na i Zn. W szczególności najwyższe emisje metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i metali przejściowych wykryto w emisji ze spalania drewna brzozowego i spalania peletów. Autorzy wykazali, że spośród wszystkich analizowanych metali tylko Zn wykazywał znaczącą korelację liniową między zawartością w cząstkach stałych a oznaczoną ilością w paliwie. Zawartość cynku była monitorowana, ponieważ cynk występujący w cząstkach stałych emitowanych z procesów spalania drewna wyłącznie jako ZnO okazał się ważnym czynnikiem wpływającym na cytotoksyczność pyłu.

Jako jeden ze wskaźników spalania biomasy w badaniu zastosowano zawartość potasu. Stwierdzono, że na emisję potasu wpływa stosunek krzemu do potasu oraz siarki do chloru. Stwierdzono, że czynniki te wpływają na emisję potasu zaadsorbowanego w cząstkach gruboziarnistych lub w cząstkach drobnoziarnistych. Wyższa zawartość chloru w spalanym paliwie prowadziła do powstawania bardziej lotnego KCl, natomiast wyższa zawartość siarki sprzyjała tworzeniu mniej lotnego K_2SO_4. Jednak stwierdzono, że na zmniejszenie emisji potasu poprzez tworzenie mało lotnych związków potasu może wpływać zawartość krzemu w paliwie. W popiołach powstałych po procesie spalania stwierdzono wysoką zawartość mało lotnych krzemianów potasu. Jednak autorzy nie mogli znaleźć korelacji między stosunkiem Si do K zawartego w paliwie ani K zawartego w cząstkach stałych.

Czech in. [44] badali również zawartość cukrów w emitowanych cząstkach stałych. Autorzy najwyższe stężenia lewoglukozanu oznaczyli w cząstkach stałych pochodzących z zapłonu drewna, które jest jednocześnie etapem spalania

o największej zmienności. W badaniach prowadzonych w [44] zaobserwowano, że kłody brzozy zapalały się szybciej niż pozostałe testowane paliwa i wykazywały najmniejszą ilość popiołów w komorze przed wprowadzeniem kolejnej partii. Jednak udział lewoglukozanu w całkowitej masie cząstek stałych w prowadzonym eksperymencie był na ogół niższy niż autorzy przewidywali. Oznaczone w badaniach współczynniki emisji mannosanu i galaktozanu, były o jeden rząd wielkości niższe niż lewoglukozanu we wszystkich uzyskanych wynikach. Oznaczone stężenia galaktozanu były najniższe pośród analizowanych cukrów. W badaniach cząstek stałych emitowanych z automatycznego kotła na pelet stężenia galaktozanu w każdym eksperymencie były poniżej granicy oznaczalności.

W ramach [45] przeprowadzono eksperyment, który polegał na określeniu emisji z procesów spalania z konwencjonalnego pieca na drewno. Jako paliwo wykorzystano drewno brzozowe, które w Szwecji jest powszechnie stosowane jako paliwo w domowych urządzeniach grzewczych.

Pracę rozpoczęto od wykonania przeglądu literaturowego, na postawie którego oszacowano emisję cząstek stałych z typowych urządzeń grzewczych

***Tabela 6**. Emisja cząstek stałych [mg/MJ] z typowych urządzeń grzewczych*

Typ urządzenia	Emisja cząstek stałych, mg/MJ
Piec opalany drewnem - [45]	80
Domowe urządzenia grzewcze	800-5100
Kotły i piece na drewno/pellet	10-50
Stary kocioł na drewno	1000
Elektrownia na biomasę	250-1500

Uzyskane wyniki emisji cząstek stałych o średnicy mniejszej niż 2,5 μm znacznie się różniła. Emisje wahały się od 0,1 do 2,6 g/kg drewna spalonego. Autorzy porównali obliczoną emisję cząstek o średnicy mniejszej niż 0,9 μm (z układu DMPS) z emisją PM2.5 i stwierdzili, że uzyskane wyniki są porównywalne. Emisję cząstek PM0.9 wykonano, ponieważ główną frakcją PM2.5 jest węgiel organiczny i elementarny pochodzący ze spalania drewna. Przy obliczaniu frakcji PM0.9 założono, że cząstki są kuliste o gęstości 1,0 g/cm^3. Przy bliższym badaniu wykazano, że frakcja masowa drobnych cząstek zawiera 40–60% węgla organicznego i 1,3–3,2% węgla elementarnego, w zależności od rodzaju spalanego w kominku drewna.

Mała różnica między masami uzyskanymi dla PM2.5 a PM0.9 sugeruje, że większość masy cząstek znajduje się we frakcji PM0.9, co potwierdzono dalszymi obliczeniami. Stwierdzono, że największa masa została zaadsorbowana w cząsteczkach o średnicy około 500 nm.

Tabela 7. Emisje PM2,5 i emisje obliczone na podstawie DMPS (dla cząstek mniejszych niż 0,9 mm średnicy)

Cząstki	Średnia	Mediana	Max	Min	Jednostka
PM2,5	1,3	1,5	2,6	0,1	g/kg drewna
PM0,9	1,3	0,74	6,2	0,029	g/kg drewna

W pracy przeprowadzono analizę zawartości pierwiastków w cząstkach stałych. Spośród analizowanych pierwiastków potas, krzem, cynk, siarka i chlor stanowią średnio 92% całkowitej masy cząstek. Zakładając emisję cząstek stałych PM2.5 na poziomie 60 mg/kg spalanego drewna wszystkie oznaczone w badaniu pierwiastki stanowią około 5% całkowitej masy. Obliczono współczynniki emisji dla potasu i krzemu, które wyniosły odpowiednio 27,4 i 9,3 mg/kg drewna. Średnie i maksymalne współczynniki emisji dla pierwiastków oznaczonych w badaniu przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Współczynniki emisji analizowanych pierwiastków

Pierwiastek	Współczynnik emisji, mg/kg spalanego drewna			
	Średnia	Mediana	Max	Min
Al	<57,27	<45,14	<159,40	<5,91
Si	9,27	6,23	38,32	0,37
P	<11,21	<7,30	<33,70	<1,23
S	6,55	4,71	18,46	1,07
Cl	5,71	5,37	10,56	0,81
K	27,37	25,24	60,26	4,67
Ca	0,43	0,16	1,89	0,01
Cr	0,63	0,17	2,10	0,04
Mn	0,14	0,11	0,34	0,03
Fe	0,21	0,15	0,80	0,04
Co	0,03	0,01	0,16	0,00
Ni	0,06	0,02	0,30	0,01
Cu	0,07	0,07	0,08	0,07
Zn	7,50	7,21	12,27	1,49
Br	0,19	0,09	0,86	0,02
Rb	0,15	0,16	0,24	0,04
Mo	0,64	0,43	1,64	0,07
Cd	0,60	0,38	1,59	0,00
Pb	0,34	0,23	0,92	0,07

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń zauważono, że najbardziej charakterystycznymi pierwiastkami ze spalania drewna są potas i cynk, dla których względny udział w emisji wyniósł odpowiednio 46 i 13%. Natomiast stosunek

współczynników emisji potasu do wapnia wyniósł 64, gdzie dla porównania w powietrzu atmosferycznym stosunek ten wyniósł 2.

Uzyskane w ramach [45] emisje WWA znacznie się różnią między sobą. Mediana wartości dla benzo(a)pirenu (B(a)P) wyniosła 1 mg/kg drewna, ale wartości wahały się od 0,2 do 16 mg/kg drewna. Wskazuje to, że spalanie drewna brzozowego przyczynia się do większej emisji WWA/kg drewna niż spalanie sosny, dębu lub eukaliptusa. W badaniach uzyskanych w [45] najwyższe stężenia uzyskano dla fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu i pirenu, które stanowiły ponad 70% sumy wszystkich oznaczonych WWA. Najważniejsze z rakotwórczego punktu widzenia jest emisja B(a)P, a następnie fluorantenu. Z danych literaturowych wynika, że względny udział siły rakotwórczej fluorantenu w dymie drzewnym wynosi 40% B(a)P. Autorzy obliczyli względną siłę rakotwórczą fluorantenu w cząstkach stałych ze spalania drewna sosnowego, którą oszacowano na około 60% B(a)P. Autorzy stwierdzili, że fluoranten jest tak samo ważnym czynnikiem ryzyka zachorowalności na raka, jak B(a)P w emisji ze spalania drewna.

Do badań opublikowanych w ramach [46] jako paliwo wykorzystano świerk europejski, ponieważ jest to powszechnie stosowane w Polsce paliwo w domowych urządzeniach do celów grzewczych. W eksperymencie zastosowano dwa typy wkładów kominkowych. Pierwszy typ (WK1) został wyposażony w warstwę akumulacyjną. Natomiast w testach przy użyciu drugiego typu wkładu kominkowego badano wpływ obecności lub braku warstwy akumulacyjnej na emisję cząstek stałych (WK2).

Uzyskane wyniki masy cząstek stałych i ich składników obliczono w odniesieniu do 1 kg spalonego paliwa. Ilości CO, NO, NO_x i SO_2 były wyrażone w ppm i O_2 w procentowym udziale w zasysanej ilości spalin. Dodatkowo stężenie CO obliczono w stosunku do stężenia O_2 równego 13%. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

***Tabela 9**. Emisja cząstek stałych i gazowych składników spalin*

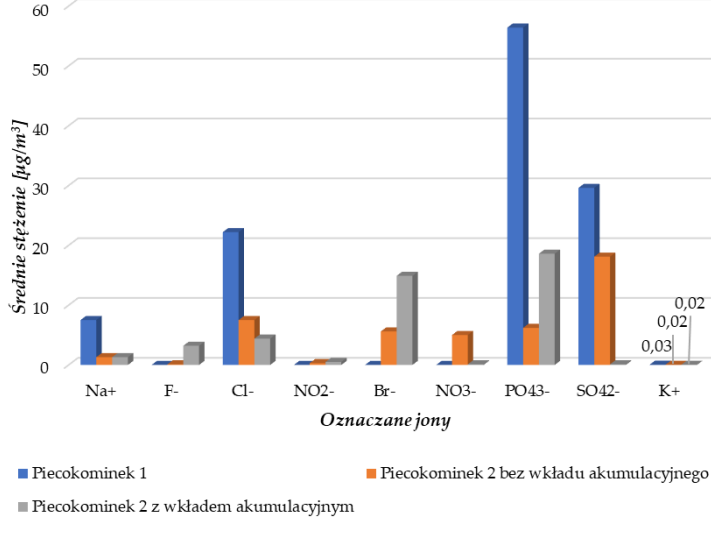
	Wkład kominkowy WK1	**Wkład kominkowy WK2 bez wkładu akumulacyjnego**	**Wkład kominkowy WK2 z wkładem akumulacyjnym**
PM, mg/kg	1,49	5,05	5,68
CO, ppm, 13% O_2	4595,56	3128,01	3506,29
NO, ppm	64,9	57,2	44,5
NO_x, ppm	81,5	65,0	53,0
O_2, %	16,5	17,5	17,6
SO_2, ppm	40,1	27,4	18,6

W trakcie prowadzenia eksperymentu mierzono emitowane substancje gazowe jak i masową emisję cząstek stałych. Różnice były szczególnie widoczne w emisji PM, CO i SO_2. Emisja PM była trzykrotnie mniejsza w przypadku wkładu kominkowego WK1 niż w przypadku wkładu kominkowego WK2. Zastosowanie warstwy akumulacyjnej nie poprawiło poziomu emisji PM. Stężenie PM było nawet wyższe w przypadku wkładu kominkowego WK2 z warstwą akumulacyjną w porównaniu do wkładu kominkowego

WK2 bez warstwy akumulacyjnej. Pozostałe stężenia gazowych składników spalin zmierzone podczas eksperymentu były wyższe podczas stosowania wkładu kominkowego WK1. Stężenie CO było dwukrotnie wyższe niż we wkładzie kominkowym WK2. Zastosowanie warstwy akumulacyjnej poprawiło jakość emisji substancji gazowych. Jednak spadek stężenia CO, NO, NO_x i SO_2 nie był tak znaczący, jak się spodziewano.

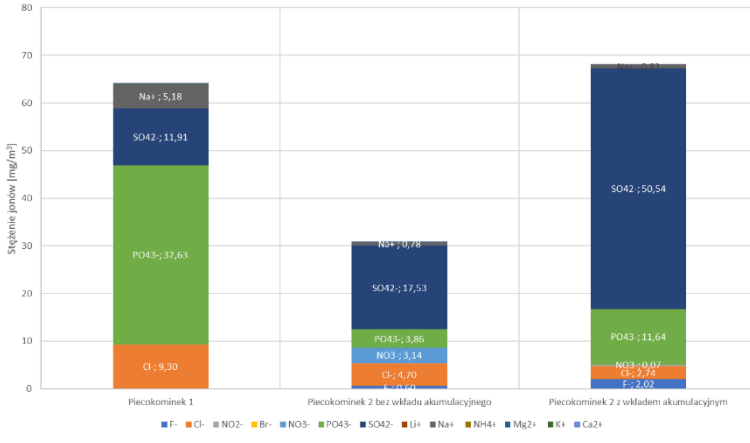
Tabela 10. *Zawartość składników jonowych*

Średnie stężenie, mg/m³	Wkład kominkowy WK1	Wkład kominkowy WK2 bez warstwy akumulacyjnej	Wkład kominkowy WK2 z warstwą akumulacyjną
Li^+	0,00061	0,000039	0,000025
Na^+	4,70	0,78	0,82
NH_4^+	0	0,00021	0,00012
Mg^{2+}	0,00011	0,00015	0,00015
K^+	0,0191	0,0147	0,0099
Ca^{2+}	0,00022	0,00008	0,00015
F^-	0,0024	0,600	2,021
Cl^-	13,88	4,7	2,74
NO_2^-	0	0,19	0,29
Br^-	0	0,00022	0,00059
NO_3^-	0	3,14	0,065
PO_4^{3-}	35,27	3,86	11,64
SO_4^{2-}	18,50	17,53	50,54



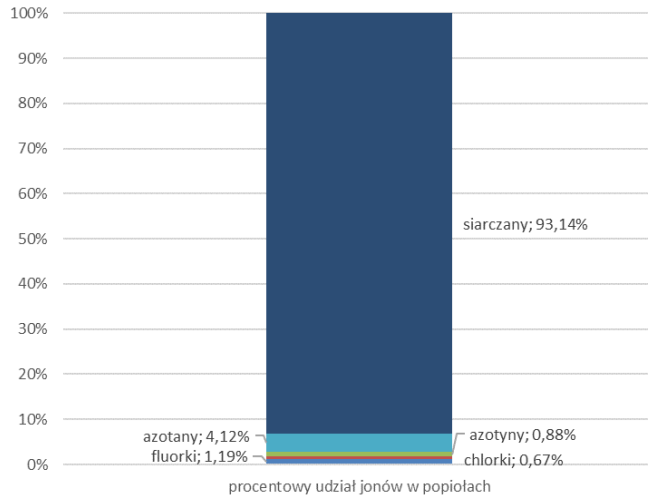
Rysunek 1. *Średnie stężenie jonów w cząstkach stałych*

Na rysunku 1 przedstawiono wykres obrazujący średnie stężenie składników jonowych cząstek stałych pobranych w procesach spalania z badanych wkładów kominkowych. Najwyższe stężenie kationów odnotowano dla fosforanów i siarczanów, natomiast ich stężenia były znacznie wyższe w przypadku wkładu kominkowego WK1 niż EK2. Warstwa akumulacyjna spowodowała spadek zawartości siarczanów, chociaż stężenie fosforanów było wyższe. Podczas stosowania wkładu kominkowego WK1 średnie stężenie chlorków było zaskakująco wysokie. Potas jest dobrze znanym markerem spalania drewna, dlatego autorzy nie spodziewali się uzyskać stężenie potasu na poziomie 0,2-0,3 µg/m^3. Tabela 11 przedstawia średnie stężenie jonowych składników pyłu zawieszonego zgromadzonych w procesach spalania z badanych wkładów kominkowych Najwyższe stężenie kationów odnotowano dla fosforanów, siarczanów i chlorków, co przedstawia rysunek 2.



***Rysunek 2**. Udział składników jonowych w emitowanych cząstkach stałych*

Porównano również zawartość składników jonowych w próbkach popiołów powstałych po spalaniu biomasy, co przedstawiono na rysunku 3. Dominującym jonem są jony siarczanowe, stanowiące 93% wszystkich analizowanych anionów. Jony siarczanowe zawarte w popiołach mogą wskazywać na stosowanie preparatów do konserwacji drewna. Potwierdzałyby to problemy z zapłonem oraz wysoka temperatura uzyskana podczas późniejszych etapów spalania uzyskana w trakcie prowadzonych badań.



***Rysunek 3**. Udział jonów w popiołach*

4. Wnioski

Jak wykazała analiza opisanych w niniejszym rozdziale badań na rozmiar emitowanych cząstek stałych wpływa obecność i zawartość krzemu, potasu, siarki i chloru. Cząstki stałe emitowane w wyniku spalania paliw stałych, jak węgiel czy biomasa, zbudowane są głównie z materii organicznej, w skład której wchodzą mutagenne i toksyczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ich nitrowe pochodne, czy fenole, i wiele innych. Badania prowadzone w Szwecji wykazały, że emisja szkodliwych składników spalin z domowych urządzeń grzewczych jest taka sama lub nawet większa niż z elektrowni zasilanych biomasą. Badania wykazały również, że na 1 kg spalanego drewna emitowanych jest ok. 1,3 g frakcji PM2.5 lub PM0.9.

Skrupulatne określenie pochodzenia zanieczyszczeń pyłowych w powietrzu wymaga wielu działań, zarówno na szczeblu samorządowym, naukowym i gospodarczym. Niewątpliwie, spalanie stacjonarne paliw, tj. biomasa czy węgiel są istotnymi czynnikami wpływającymi na jakość powietrza, którym oddychamy. Zatem, oprócz prowadzenia działań na wyższych szczeblach, konieczne jest również podjęcie działań lokalnych, głównie polegających na propagowaniu rozwiązań proekologicznych.

Literatura

[1] Szramowiat K. The chemical characterization and identification of emission sources of atmospheric aerosols from the Kraków agglomeration. AGH University of Science and Technology, 2017.

[2] Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons; 1986.

[3] Whitby KT. Proceedings of the International SymposiumThe physical characteristics of sulfur aerosols. Atmospheric Environment 1978;12:135–59. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(78)90196-8.

[4] Kelly FJ, Fussell JC. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. Atmospheric Environment 2012;60:504–26. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039.

[5] Rogula-Kozłowska W, Rogula-Kopiec P, Majewski G. Udokumentowane skutki oddziaływania aerozolu atmosferycznego na środowisko. Przegląd Nauk – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 2014;65:290–303.

[6] Bi X, Sheng G, Peng P, Chen Y, Zhang Z, Fu J. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. Atmospheric Environment 2003;37:289–98. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00832-4.

[7] Kubiak MS. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) - ich występowanie w środowisku i w żywności. Problemy Higieny Epidemiologii 2013;94:31–6.

[8] Liu L-Y, Wang J-Z, Wei G-L, Guan Y-F, Zeng EY. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. Environmental Pollution 2012;167:155–62. doi:10.1016/J.ENVPOL.2012.03.038.

[9] Chrysikou L, Gemenetzis P, Kouras A, Manoli E, Terzi E, Samara C. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece. Environment International 2008;34:210–25. doi:10.1016/j.envint.2007.08.007.

[10] Styszko K, Szramowiat K, Kistler M, Giebl AK, Socha S, Rosenberg EE, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives associated with PM10 from Krakow city during heating season. E3S Web of Conferences, vol. 10, 2016. doi:10.1051/e3sconf/20161000091.

[11] Lima ALC, Farrington JW, Reddy CM. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. Environmental Forensics 2005;6:109–31. doi:10.1080/15275920590952739.

[12] Teixeira EC, Agudelo-Castañeda DM, Mattiuzi CDP. Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sources to the urban environment: A comparison of receptor models. Science of the Total Environment 2015;538:212–9. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.072.

[13] Ravindra K, Bencs L, Wauters E, de Hoog J, Deutsch F, Roekens E, et al. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. Atmospheric Environment 2006;40:771–85. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.011.

[14] Kim K-H, Jahan SA, Kabir E, Brown RJC. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. Environment International 2013;60:71–80. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019.

[15] Grosovsky AJ, Sasaki JC, Arey J, Eastmond DA, Parks KK, Atkinson R. Evaluation of the potential health effects of the atmospheric reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons. Research Report Health Effects Institute 1999:i–iv, 1–22; discussion 23-7.

[16] Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. Egyptian Journal of Petroleum 2016;25:107–23. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

[17] Tremp J, Mattrel P, Fingler S, Giger W. Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere. Water, Air & Soil Pollution 1993;68:113–23. doi:10.1007/BF00479396.

[18] Morville S, Scheyer A, Mirabel P, Millet M. Spatial and geographical variations of urban, suburban and rural atmospheric concentrations of phenols and nitrophenols. Environmental Science and Pollution Research 2006;13:83–9.

[19] Moukhtar S, Saccon M, Kornilova A, Irei S, Huang L, Rudolph J. Method for determination of stable carbon isotope ratio of methylnitrophenols in atmospheric particulate matter. Atmospheric Measurement Techniques 2011;4:2453–64. doi:10.5194/amt-4-2453-2011.

[20] Atkinson R, Arey J, Zielinska B, Aschmann SM. Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO3 radical-initiated reactions of naphthalene-d8, Fluoranthene-d10, and pyrene. International Journal of Chemical Kinetics 1990;22:999–1014. doi:10.1002/kin.550220910.

[21] Allen SK, Allen CW. Phenol Concentrations in Air and Rain Water Samples Collected near a Wood Preserving Facility. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 1997;59:702–7. doi:10.1007/s001289900537.

[22] Xie Z, Ebinghaus R. Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. Analytica Chimica Acta 2008;610:156–78.

[23] Berkner S, Streck G, Herrmann R. Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples. Chemosphere 2004;54:575–84.

[24] Vogel SA. The Politics of Plastics: The Making and Unmaking of Bisphenol A"Safety". American Journal of Public Health 2009;99:559–66.

[25] Li X, Li C, Suzuki AK, Taneda S, Watanabe G, Taya K. 4-Nitrophenol isolated from diesel exhaust particles disrupts regulation of reproductive hormones in immature male rats. Endocrine 2009;36:98–102. doi:10.1007/s12020-009-9192-0.

[26] Jia Y. Characterization of simple saccharides and other organic compounds in atmosphericparticulate matter and source apportionment using positive matrix factorization. Arizona State University, 2010.

[27] Bauer H, Claeys M, Vermeylen R, Schueller E, Weinke G, Berger A, et al. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. Atmospheric Environment 2008;42:588–93. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.013.

[28] Simoneit BR, Elias VO, Kobayashi M, Kawamura K, Rushdi AI, Medeiros PM, et al. Sugars--dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter. Environmental Science and Technology 2004;38:5939–49.

[29] Simoneit BRT, Elias VO. Detecting Organic Tracers from Biomass Burning in the Atmosphere. Marine Pollution Bulletin 2001;42:805–10. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00094-7.

[30] Simoneit BRT. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry 2002;17:129–62. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0.

[31] Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, Fraser MP, et al. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. Atmospheric Environment 1999;33:173–82. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9.

[32] Schmidl C, Marr IL, Caseiro A, Kotianová P, Berner A, Bauer H, et al. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. Atmospheric Environment 2008;42:126–41. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.028.

[33] Schlesinger RB, Cassee F. Atmospheric secondary inorganic particulate matter: the toxicological perspective as a basis for health effects risk assessment. Inhalation Toxicology 2003;15:197–235. doi:10.1080/08958370304503.

[34] Finlayson-Pitts B, James Pitts J. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, 1st Edition, Theory, Experiments, and Applications. Academic Press; 1999.

[35] Frossard AA, Russell LM. Removal of Sea Salt Hydrate Water from Seawater-Derived Samples by Dehydration. Environmental Science and Technology 2012;46:13326–33. doi:10.1021/es3032083.

[36] Limbeck A, Handler M, Puls C, Zbiral J, Bauer H, Puxbaum H. Impact of mineral components and selected trace metals on ambient PM10 concentrations. Atmospheric Environment 2009;43:530–8. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.012.

[37] Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. Environmental Science and Technology 1991;25:1112–25. doi:10.1021/es00018a015.

[38] Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. Environmental Science and Technology 1993;27:636–51. doi:10.1021/es00041a007.

[39] Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. Environmental Science and Technology 1993;27:1892–904. doi:10.1021/es00046a019.

[40] Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. Environmental Science and Technology 1993;27:2700–11. doi:10.1021/es00049a008.

[41] Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. Environmental Science and Technology 1993;27:2736–44. doi:10.1021/es00049a012.

[42] Koçak M, Mihalopoulos N, Kubilay N. Contributions of natural sources to high and events in the eastern Mediterranean. Atmospheric Environment 2007;41:3806–18. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.009.

[43] Manno E, Varrica D, Dongarrà G. Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily. Atmospheric Environment 2006;40:5929–41. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.020.

[44] Czech H, Miersch T, Orasche J, Abbaszade G, Sippula O, Tissari J, et al. Chemical composition and speciation of particulate organic matter from modern residential small-scale wood combustion appliances. Science of the Total Environment 2018;612:636–48. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.263.

[45] Hedberg E, Kristensson A, Ohlsson M, Johansson C, Johansson PÅ, Swietlicki E, et al. Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. Atmospheric Environment 2002;36:4823–37. doi:10.1016/S1352-2310(02)00417-X.

[46] Szramowiat-Sala K, Korzeniewska A, Sornek K, Marczak M, Wierońska F, Berent K, et al. The properties of particulate matter generated during wood combustion in in-use stoves. Fuel 2019;253:792–801. doi:10.1016/J.FUEL.2019.05.026.

STATIONARY EMISSION VS. AMBIENT PARTICULATE MATTER

Particulate matter in the air pose a significant threat to human health as well as to environmental ecosystems. The creation mechanism of atmospheric aerosols is a complex process, which affects their diversity in both physical and chemical terms. Many sources of particulate matter in the air, both natural and anthropogenic, were identified, among which it was found that the greatest threat poses the emission as a result of the combustion of solid fuels in central heating units (stationary emission). This chapter aims at characterization of particulate matter in ambient air and its most important chemical components. A review of selected works describing particulate emissions from stationary combustion and their impact on air pollution was carried out.

ROZDZIAŁ 2

PRZEGLĄD MOŻLIWOŚCI OBNIŻENIA EMISJI SZKODLIWYCH SKŁADNIKÓW SPALIN Z PROCESÓW SPALANIA W JEDNOSTKACH CENTRALNEGO OGRZEWANIA

Anna Korzeniewska[1], Katarzyna Szramowiat-Sala[1,*], Aleksandra Hudek[2], Wiktoria Waja[2], Winicjusz Bannert[2], Michał Starowicz[2], Janusz Gołaś[1]

[1)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Chemii Węgla i Nauk o Środowisku, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*) katarzyna.szramowiat@agh.edu.pl, +48 12 617 21 76

W rozdziale przedstawiono przegląd możliwości obniżenia emisji szkodliwych składników spalin emitowanych w wyniku procesów spalania w jednostkach centralnego ogrzewania w gospodarstwach domowych. Zaprezentowano możliwe rozwiązania technologiczne, których końcowym efektem jest ograniczenie problemu niskiej emisji. Skupiono się na następujących aspektach: rozwiązania technologiczne jednostek spalania, możliwość zastosowania dodatkowych urządzeń ograniczających emisję, dobór odpowiedniego paliwa oraz stosowanie katalizatorów wpływających na proces spalania jako reakcji chemicznej.

1. Wprowadzenie

W wyniku procesów spalania powstają liczne związki oddziałujące negatywnie na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. Zanieczyszczenia pochodzące z procesów spalania zwiększają ryzyko występowania zawałów, zaburzeń rytmu serca, zaburzeń układu oddechowego, raka płuc oraz przedwczesnej śmierci [1,2].

Do głównych zanieczyszczeń gazowych występujących w atmosferze zalicza się związki azotu (NO_x i NH_3), siarki (SO_2 i SO_3, H_2S) i węgla (CO, CO_2, CO_x, CH4 i lotne związki organiczne) [3]. Emitowane tlenki siarki SO_2, SO_3 oraz azotu NO_x powodują zakwaszenie opadów, a co za tym idzie - osłabienie wegetacji roślin, zanik lub nadmierny rozwój niektórych organizmów wodnych czy też niszczenie budynków na skutek reakcji z wapniem i korozji metali [4]. Obok wspomnianych składników gazowych ważnym zanieczyszczeniem skażającym powietrze atmosferyczne są pyły zawieszone (PM, z ang. *Particulate Matter*). To im w ostatnim czasie poświęca się coraz więcej uwagi, ze względu na ich wysokie stężenia, zwłaszcza w okresie grzewczym oraz ze względu na ich złożoność pod względem chemicznym i fizycznym. Zróżnicowane

właściwości pyłów zawieszonych powodują, że ich obecność w atmosferze jest zjawiskiem niebezpiecznym dla człowieka i dla otaczającego środowiska [1].

Produkcja ciepła z paliw stałych, ciekłych i gazowych jest głównym źródłem emisji pyłu zawieszonego. Wśród tych źródeł należy wyróżnić przede wszystkim spalanie niskiej jakości paliw stałych oraz niedozwoloną i niezorganizowaną utylizację odpadów komunalnych w przydomowych jednostkach centralnego ogrzewania o wątpliwym stanie technicznym. Na skutek wspomnianych działań emitowane są różne zanieczyszczenia, w skład których wchodzą zarówno składniki gazowe organiczne i nieorganiczne, jak i pyły zawieszone.

Z powodu zróżnicowanych właściwości fizykochemicznych pyłów zawieszonych, w celu ich usystematyzowania, dzieli się je na odpowiednie frakcje:

- **PM1** - frakcja pyłów obejmująca cząstki o wymiarze średnicy aerodynamicznej poniżej 1 μm,
- **PM2.5** - frakcja pyłów obejmująca cząstki o wymiarze średnicy aerodynamicznej poniżej 2,5 μm,
- **PM10** - frakcja pyłów obejmująca cząstki o wymiarze średnicy aerodynamicznej poniżej 10 μm.

W skład frakcji cząstek stałych wchodzą związki nieorganiczne (niemetale i metale, w tym również metale ciężkie) i organiczne (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne - WWA, ich nitrowe, tlenowe i hydroksylowe pochodne, dioksyny, związki organochlorowe i organofosforowe). Ważnym składnikiem pyłów zawieszonych jest tzw. węgiel elementarny (EC, z ang. *Elemental Carbon*), którego zawartość może dochodzić nawet do 80% masy PM. Organiczne składniki PM tworzą tzw. materię organiczną (OM, z ang. *Organic Matter*), a węgiel związany w strukturach organicznych to tzw. węgiel organiczny (OC, z ang. *Organic Carbon*) [1,6].

Substancje emitowane w wyniku procesów spalania w jednostkach centralnego ogrzewania w gospodarstwach domowych składają się na tzw. „niską emisję". Pojęcie „niska emisja" wywodzi się od wysokości na jakiej zanieczyszczenia są wprowadzane do atmosfery, czyli na około 10-40 m. Z tego względu powodują one głównie szkody lokalne, ponieważ utrzymują się w miejscu emisji (zazwyczaj w obszarach zwartej zabudowy miejskiej) [7,8]. Wśród przyczyn wzrostu intensywności niskiej emisji należy wymienić: nieodpowiednią izolację domów, spalanie paliw w przestarzałych piecach i kotłach, stosowanie paliw o niskiej jakości, utylizację odpadów komunalnych, w tym również odpadów plastikowych w przydomowych jednostkach centralnego ogrzewania, a także utylizację innych odpadów (takich jak zużyte pieluchy/pampersy, pozostałości po starych meblach, lakierowane elementy drewniane itp.). Kolejnym aspektem na jaki należy zwrócić uwagę, jest niska świadomość społeczna oraz brak poczucia odpowiedzialności za spalanie substancji niedozwolonych czy spalanie paliw o niskiej wartości opałowej, dużej zawartości popiołu i innych zanieczyszczeń [8,9].

Ważnym składnikiem PM, ze względu na silne działanie mutagenne i kancerogenne są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. WWA to związki organiczne składające się z pierścieni benzenowych połączonych co najmniej dwoma wspólnymi atomami węgla [10]. Emisja WWA jest efektem niecałkowitego procesu

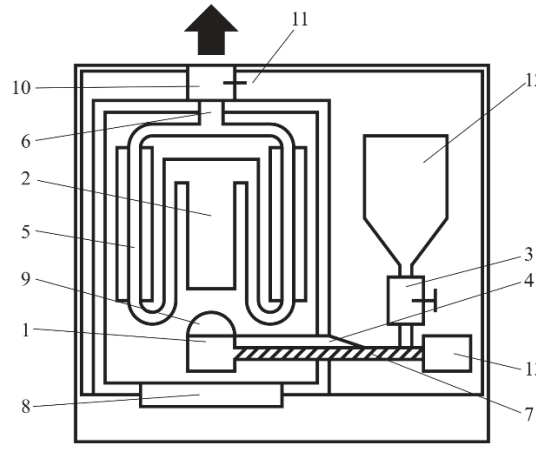
spalania w jednostkach centralnego ogrzewania, przez co można ich obecność w atmosferze połączyć ze zjawiskiem występującej niskiej emisji [11,12]. Według raportu Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami (KOBiZE), w 2016 r. emisja WWA, pochodząca z procesów spalania poza przemysłem, stanowiła 88% ogólnej emisji krajowej (szacowana na podstawie oceny emisji benzo(a)pirenu, benzo(b)flurantenu, benzo(k)fluorantenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu) [11]. Dyrektywa Komisji Europejskiej 2004/107/WE określa maksymalny poziom stężenia benzo(a)pirenu w PM w powietrzu na poziomie 1 ng/m^3 [13]. Badania wykazują, że wartości graniczne są przekraczane nie tylko w przypadku benzo(a)pirenu, traktowanego jako reprezentanta związków z grupy WWA, lecz również w przypadku innych związków z tej grupy o negatywnym działaniu silniejszym niż w przypadku BaP. W porównaniu z innymi krajami Europejskimi w Polsce stężenie WWA jest szczególnie wysokie, dochodzące nawet do 500% dopuszczalnego stężenia regulowanego przez Dyrektywę 2004/107/WE [14,15]. Wprowadzenie przez Sejmik Województwa Małopolskiego tzw. Uchwały Antysmogowej może być jednym z kroków do poprawienia jakości powietrza w Polsce.

W kontekście zaprezentowanych problemów w artykule przedstawione zostaną możliwości obniżenia emisji szkodliwych substancji pochodzących z procesów spalania w jednostkach centralnego ogrzewania.

2. Możliwości obniżenia emisji szkodliwych związków do atmosfery

2.1. Rozwiązania technologiczne

W celu obniżenia emisji szkodliwych składników spalin stosowanych jest wiele rozwiązań technologicznych, które zazwyczaj wiążą się z koniecznością poniesienia dodatkowych kosztów przez gospodarstwa domowe. Z ankiety przeprowadzonej przez Centrum Badania Opinii Społecznej (CBOS) wynika, że 14,63% badanych Polaków gotowych jest ponieść koszty związane z zakupem nowego kotła lub urządzenia redukującego emisję zanieczyszczeń do środowiska. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) średnia wieku kotłów wykorzystywanych w gospodarstwach domowych w 2015 r. wynosiła 11,5 roku, a pieców - 24,5 roku [9,16]. Aby zachęcić Polaków do zakupu nowych jednostek grzewczych wprowadzono program pn. „Czyste powietrze”. W ramach środków przeznaczonych na realizację tego programu można pozyskać dofinansowanie na zakup kotła nowej generacji, w którym spalanie paliw stałych nie powoduje nadmiernej emisji szkodliwych substancji do atmosfery. Do produkcji kotłów najnowszej generacji wykorzystuje się innowacyjne technologie. Do takich kotłów należą m.in. kotły retortowe (rysunek 1) oraz kotły zgazowujące drewno (rysunek 2).



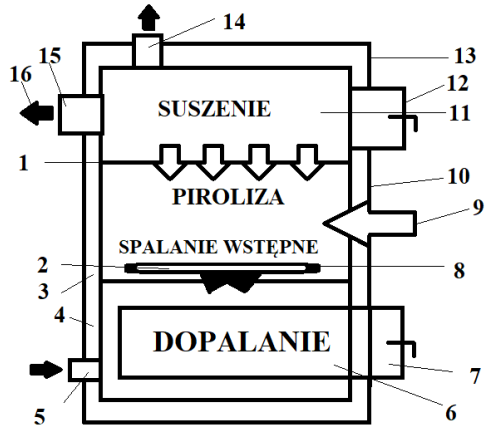
1. Palnik 2. Komora spalania 3. Śluza obrotowa dozująca biomasę 4. Aparat zapłonowy sterowany mikroprocesorowo 5. Turbulatory 6. Wylot spalin 7. Ślimakowy podajnik paliwa 8. Zbiornik na popiół 9. Automatyczne usuwanie popiołu z paleniska 10. Czujnik temperatury spalin 11. Sonda lambda 12. Zbiornik na pelety 13. Silnik z motoreduktorem

Rysunek 1. Schemat działania kotła retortowego, sporządzony na podstawie [7]

Na rysunku 1 zaprezentowano schemat działania kotła retortowego, w którym paliwo za pomocą podajnika ślimakowego wprowadzane jest do komory spalania. Ten sposób podawania paliwa do komory spalania pozwala na dostarczenie odpowiedniej jego ilości, niezbędnej do ogrzania budynku o danej powierzchni (kubaturze). Jednocześnie kontrolowana jest ilość powietrza niezbędna, aby proces spalania miał charakter spalania zupełnego i całkowitego. Kotły retortowe są bardzo efektywne, ich sprawność wytwarzania ciepła sięga 90%. Ponadto, przy odpowiednich warunkach spalania i przy zastosowaniu dobrej jakości paliwa możliwe jest znaczne obniżenie emisji CO_2, LZO, B(a)P i innych związków WWA. Zasobnik, z którego pobierane jest paliwo, pomieści materiał potrzebny na kilka dni pracy urządzenia. Kotły tego typu wykorzystywane są na potrzeby indywidualne, w gospodarstwach rolnych oraz dużych obiektach przemysłowych i komunalnych. W tego typu kotłach spalany są najczęściej pelety lub ekogroszek.

Innym urządzeniem grzewczym, wykorzystywanym w celu obniżenia niskiej emisji, jest kocioł zgazowujący drewno. W kotłach tego typu jako paliwo wykorzystywane jest drewno, które zostaje zgazowane, a następnie spalone w odpowiednich warunkach (rysunek 2). W tym przypadku zachodzi sucha piroliza destylacji drewna. Proces ten przeprowadza się ze stopniowym wzrostem temperatury (w zakresie 200-600^{o}C), przy ograniczonym dostępie powietrza. Produktami procesu są: węgiel drzewny, woda, smoła oraz destylat złożony z gazu drzewnego i par: metanolu, kwasu octowego, acetonu, kwasu mrówkowego, aldehydu i kwasu propionowego [17]. W tabeli 1 przedstawiono szczegółowy skład wagowy produktów pirolizy. Wyprodukowany w procesie destylacji gaz drzewny jest następnie dopalany w osobnej

komorze i kierowany do króćca zasilającego instalację grzewczą. Kotły zgazowujące drewno charakteryzują się wysoką wydajnością, porównywalną z wydajnością kotłów retortowych, wynoszącą ponad 87%. Zaletą tego typu kotłów jest dodatkowa komora, która umożliwia suszenie drewna [7].



1. Kanał powietrza pierwotnego 2. Kanał powietrza wtórnego 3. Kanał spalinowy 4. Ruszt wodny 5. Króciec powrotny instalacji grzewczej 6. Komora spalania 7. Drzwiczki dolne 8. Dysza 9. Świeże powietrze 10. Wentylator 11. Komora zgazowania 12. Drzwiczki załadowcze 13. Sterownik mikroprocesorowy 14. Króciec zasilający instalacji grzewczej 15. Czopuch 16. Spaliny

Rysunek 2. Schemat działania kotła zgazowującego drewno, sporządzony na podstawie [7]

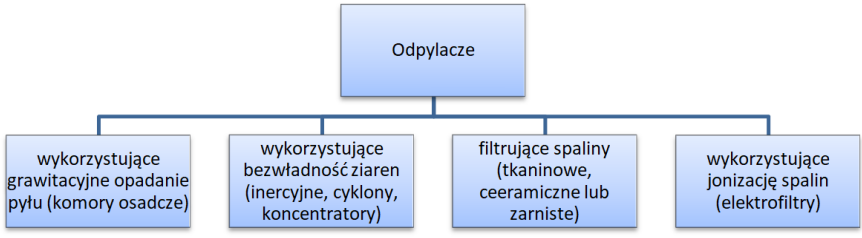
Tabela 1. Skład wagowy produktów suchej destylacji drewna [17]

Produkt pirolizy	**Wydajność* [% m/m]**
Węgiel drzewny	31,8 - 37,9
Gaz drzewny	
CO_2	9,9 - 11,0
CO	3,3 - 4,2
CH_4	0,2 - 0,5
C_2H_4 i wyższe węglowodory	0,2 - 0,6
Pary	
Kwas octowy	3,2 - 7,1
Metanol	0,8 - 2,1
Aceton	0,2
Octan metylu	0,0 - 0,1
Smoła ogółem *w tym rozpuszczalna*	15,0 - 19,1 *6,5 - 9,1*

*buk, grab, dąb, brzoza, lipa, sosna, świerk

Jak już wcześniej wspomniano wymiana jednostki centralnego ogrzewania zazwyczaj związana jest z wysokimi kosztami. Aby uniknąć poniesienia dużych

nakładów finansowych zaproponowano instalację odpylaczy, która nie wiąże się z koniecznością wymiany kotła, a pozwala na obniżenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery. Na rysunku 3 przedstawiono podział odpylaczy ze względu na sposoby działania.



Rysunek 3. Rodzaje odpylaczy [16]

Pierwszy rodzaj odpylaczy działa w oparciu o wykorzystanie siły grawitacji. Warunkiem funkcjonowania takiego odpylacza jest odpowiednia prędkość opadania ziaren (0,5 m/s). Innym typem są odpylacze wykorzystujące bezwładność ziaren, takie jak cyklony. Pracują one na zasadzie siły odśrodkowej, która powoduje oddzielanie pyłu od gazu i przemieszczenie się go ku ścianom cyklonu. Po zetknięciu się z nią, pył traci prędkość i opada na dół odpylacza. Cyklony mają bardzo duże rozmiary (średnice od 2,5 do 3 metrów) i wymagają wysokich natężeń przepływu (od 100 – 50 000 m^3/h). Warunki te nie są możliwe do spełnienia w gospodarstwach domowych.

Następnym rodzajem są odpylacze filtrujące spaliny. To m.in. filtry tkaninowe, które wykazują się bardzo wysoką skutecznością. Oddzielają pył dzięki przepływowi spalin przez materiały porowate (kształtki ceramiczne, czyli rury poropolitowe, które przepuszczają jedynie gaz). Jest to najdroższa z dostępnych na rynku metod, jednak również najbardziej skuteczna. Efektywność pracy tego typu tkanin filtrujących sięga 99,99% dla ziaren wielkości 1 μm [18]. Warunki występujące w kotłach centralnego ogrzewania nie umożliwiają instalacji wyżej wymienionych odpylaczy, ze względu na wysoki koszt oraz warunki (gabaryt, temperatura, przepływ), które nie mogą być spełnione w zwykłych kotłach.

Biorąc pod uwagę dostępne rozwiązania technologiczne, w odniesieniu do obecnych na rynku kotłów grzewczych, najczęściej stosowaną technologią w gospodarstwach domowych są elektrofiltry. W niedalekiej przeszłości elektrofiltry wykorzystywane były jedynie w przemyśle, jednak wdrożenie dyrektywy ErP (z ang. Energy-related Products, czyli produkty związane z energią) zapoczątkowało ich produkcję na potrzeby centralnego ogrzewania [16].

Elektrofiltr jest małym, tanim, łatwym w użyciu urządzeniem. Jego działanie opiera się na umieszczonej w nim elektrodzie (na której zostaje wytworzone napięcie około 20 kV) oraz generatorze wytwarzającym prąd stały 100 μA. Ładunki elektryczne oddziałują z cząstkami pyłu, które zostają przyciągnięte i za pomocą siły elektrostatycznej trwale osadzone na ściankach [16]. Z dostępnej literatury wynika,

że stosowanie elektrofiltrów w procesie spalania przyczynia się do pochłonięcia 95% pyłów przy prędkości przepływu 1,5 m/s gazów odlotowych w kanale spalinowym. W rezultacie stosowanie elektrofiltrów może zmniejszyć zapylenie spalin z 300 mg/m^3 do mniej niż 20 mg/m^3 [19].

2.2. Dobór paliwa

Z punktu widzenia technologii procesów spalania, wpływ na rodzaj i poziom stężeń emitowanych zanieczyszczeń mają: jakość wykorzystywanego surowca, ilość dostarczanego podczas procesu spalania tlenu oraz możliwość występowania domieszek innych substancji (np. siarki, azotu). Z punktu widzenia użytkownika jednostek centralnego ogrzewania to cena paliwa i jego wartość opałowa mają nadrzędne znaczenie. Zawartość popiołu i substancji smolistych są parametrami, na które przeciętny użytkownik nie zwraca uwagi. Spalanie surowca gorszej jakości, czyli posiadającego niższą wartość opałową (np. miału węglowego) powoduje emisję szkodliwych związków organicznych. Aby zapobiec stosowaniu niskiej jakości paliw, zgodnie z zapisami Uchwały Antysmogowej, w Krakowie od 1 września 2019 r. nie jest możliwe stosowanie paliw stałych w paleniskach domowych. Ponadto, od 1 lipca 2017 w Województwie Małopolskim obowiązuje zakaz stosowania flotów węglowych, jako paliw w jednostkach centralnego ogrzewania. W celu obniżenia emisji szkodliwych składników na poziomie wydobycia lub przygotowania paliwa do jego użytkowania stosowane są również rozwiązania technologiczne, prowadzące do wzbogacenia i oczyszczenia paliwa.

Węgiel kamienny i brunatny

Węgiel to skała osadowa pochodzenia organicznego i roślinnego. Wydobywa się go najczęściej kopalniach odkrywkowych lub głębinowych. Węgiel w zależności od rodzaju, zawiera nawet do 97 % pierwiastka C: węgiel brunatny od 62 do 75%, węgiel kamienny od 75 do 97%, węgiel antracytowy od 90 do 97% [20]. Najczęściej stosowanymi paliwami w Polsce są węgiel kamienny i brunatny. Z drugiej strony, obecnie odchodzi się od gospodarki węglowej, ze względu na wysokie stężenia emitowanych szkodliwych związków, zarówno przy wydobyciu, jak i przy jego wykorzystywaniu (zwłaszcza w przypadku węgla brunatnego). Niemniej jednak, plan odejścia od paliwa węglowego jest perspektywą długoletnią, dlatego też nadal konieczne jest poszukiwanie nowych technologii obniżających emisję zanieczyszczeń przy zastosowaniu węgla jako paliwa w procesach spalania.

W celu poprawy jakości węgla stosowane są modyfikacje, tj. technologie wzbogacania (na sucho i na mokro) wpływające na wzrost kaloryczności węgla jako paliwa, odsiarczanie, odazotowywanie, odpylanie oraz zgazowanie.

Proces wzbogacania na sucho to metoda polegająca na rozdziale ziaren węgla od skały płonnej wykorzystując przy tym siłę grawitacji, specjalnych bębnów lub strumieni powietrza. Metody grawitacyjne oraz bębnowe mogą być wykorzystane tylko

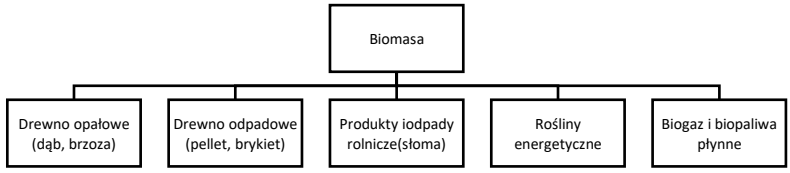
wtedy, gdy węgiel jest podatny na selektywne kruszenie lub ścieranie. Podczas tego procesu otrzymywane są dwie frakcje węglowe: lżejsze ziarna węgla unoszone przez powietrze i cięższe skały płonne. W zależności od ustalonej wielkości ziaren otrzymane w tym procesie frakcje węgla zawierają mniej popiołu (ok. 30% dla frakcji 20-0 mm i ok. 40% dla frakcji 25-6 mm). Wykazują również wyższą wartość opałową (o ok. 25% dla frakcji 20-0 mm i o ok. 10% dla frakcji 25-6 mm) niż węgiel nie poddany procesowi suchej separacji [21]. Węgiel surowy o uziarnieniu od 0 do 200 mm jest przepuszczany przez specjalne sita, które rozdzielają paliwo na frakcje 150-200 mm i poniżej 150 mm. Surowiec o większym uziarnieniu poddaje się kruszeniu w specjalnych maszynach, po czym obie frakcje znów są rozdzielane na frakcje powyżej i poniżej 100 mm. Wyselekcjonowane ziarna >100 mm przechodzą proces wzbogacania na mokro, natomiast druga frakcja przechodzi do suchej separacji [21,22].

Metoda separacji na sucho umożliwia pozbycie się znacznej ilości skały płonnej oraz siarki pirytowej z węgla, co zmniejsza jego masę i ujednolica wielkość ziaren. Proces ten ułatwia późniejsze wzbogacanie na mokro. Zaletą suchej separacji jest możliwość jej stosowania na terenach, gdzie zasoby wody są ograniczone [23]. Wadą tego procesu jest natomiast wysoki poziom zapylenia. Eliminuje się je za pomocą specjalnych filtrów powietrza.

Kolejnym przykładem produktem powstałym w procesach modyfikacji jest tzw. węgiel błękitny (z ang. *blue coal*). Nazwa pochodzi od koloru płomienia, na jaki barwi się podczas procesu spalania, i przypomina kolor uzyskiwany przy spalaniu gazu ziemnego. Błękitny węgiel to przetworzony termicznie węgiel (częściowo odgazowany i uszlachetniony), który może być używany w tradycyjnym palenisku domowym. Należy on do paliw niskoemisyjnych. Oznacza to, że emisja zanieczyszczeń podczas spalania tego surowca porównaniu ze zwykłym węglem kamiennym jest o wiele niższa. Węgiel błękitny w porównaniu do węgla kamiennego ma większą wartość opałową (o ok. 4 MJ/kg). Spalanie błękitnego węgla przyczynia się do obniżenia emisji zanieczyszczeń z pieców i kotłów domowych. Błękitny węgiel zawiera 5-6-krotnie mniej części lotnych niż węgiel kamienny. Podczas spalania zmodyfikowanego surowca emisja szkodliwych substancji, w tym rakotwórczych lotnych związków organicznych i benzo(a)pirenu innych WWA jest 7-krotnie niższa w porównaniu do procesów spalania węgla kamiennego. Podczas stosowania błękitnego węgla odnotowano również 2-3 krotne obniżenie emisji tlenków siarki i PM [24].

Biomasa

Modyfikacje obecnie używanych paliw są rozwiązaniem długoterminowym i kosztownym. W związku z tym, że w perspektywie długofalowej gospodarka polska będzie odchodzić od wytwarzania energii z węgla, coraz częściej zarówno w sektorze przemysłowym i komunalnym poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych i nowych paliw. Węgiel jako paliwo coraz częściej zastępuje się biomasą. Biomasa w ujęciu energetycznym, jest źródłem energii pierwotnej. Na biomasę składają się wszelkie substancje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego (rysunek 4).



Rysunek 4. Podział biomasy

Rodzaje biomasy stosowanej w domowych urządzeniach grzewczych:

- **Drewno opałowe** - jego głównym źródłem są lasy. Wartość opałowa drewna jest zależna od zawartości wilgoci, gatunku drewna oraz zawartości żywicy. Wartość opałowa w zależności od poziomu wilgoci posiada wartość opałową 10-16 MJ/kg [25]. Miejsce składowania surowca musi być kontrolowane pod względem wilgotności, ponieważ wraz ze wzrostem zawartości wody w drewnie maleje jego wartość opałowa. Emisja zanieczyszczeń do atmosfery podczas procesu spalania jest niższa niż w przypadku palenia węglem kamiennym czy brunatnym. Zanieczyszczenia towarzyszące procesowi spalania i ich poziomy stężeń są jednak uzależnione od gatunku drewna i temperatury [26]. Surowiec ten może być wykorzystywany w wielu rodzajach piecach i kotłach domowych. Drewno opałowe jest szeroko dostępne zwłaszcza na terenach wiejskich.
- **Drewno odpadowe** - głównymi produktami z drewna odpadowego są pelety oraz brykiety drzewne i słomiane. Pozyskiwanie surowca do produkcji brykietów i peletów nie wymaga dodatkowego wycinania lasów lub specjalnej obróbki drewna. Jest on pozyskiwany z odpadów w zakładach, które zajmują się obróbką drewna, takich jak tartaki czy fabryki wytwarzające meble.
- **Brykiety** - wytwarzane są w prasach hydraulicznych, mechaniczno-tłokowych oraz w prasach ślimakowych. Ich wartość opałowa jest bliska wartości średniej jakości węgla kamiennego [27,28]. Ma on kształt podobny do cegły. Podczas procesu spalania ulega on prawie całkowitemu spaleniu, a nieliczne ilości popiołu mogą być wykorzystywane jako nawóz. Posiadają one również śladowe ilości siarki, azotu i chloru. Trzeba jednak pamiętać, że brykiety są higroskopijne, przez co należy go przechowywać w odpowiednich warunkach. Wysoka zawartość wilgoci w brykiecie powoduje rozpad jego struktury, a co ważniejsze - obniża jego wartość opałową.
- **Pelety** - proces ich produkcji jest bardziej skomplikowany niż produkcja brykietu. Stąd też cena peletów jest wyższa. Pelety mają postać granulatu, a ich wartość opałowa jest niższa od brykietu o ok. 1-2 MJ/kg. Podobnie jak w przypadku brykietu, pelety charakteryzują się niską zawartością popiołu, mogą natomiast zawierać śladowe siarki, azotu czy chloru [27,28].

  Zastosowanie brykietu czy pelletu jako paliwa w przydomowych jednostkach centralnego ogrzewania obniża emisję zanieczyszczeń do atmosfery. Są to paliwa bardziej ekologiczne niż węgiel kamienny i brunatny, a nawet drewno opałowe.

Należy jednak pamiętać, że stosowanie tych paliw jest możliwe jedynie w kotłach do tego przeznaczonych, np. w kotłach retortowych.

- **Słoma** - to wysuszone źdźbła roślin zbożowych (pszenica, żyto) oraz wysuszone łodygi rzepaku lub roślin strączkowych. W zależności od użytych roślin, zawartość siarki, chloru lub potasu znacząco się różni. Najczęściej używanym rodzajem słomy jest tzw. słoma szara. Jest to słoma, która została skoszona i pozostawiona na kilka dni w miejscu skoszenia, aby deszcz wypłukał z niej część związków mineralnych. Wartość opałowa słomy szarej zależy głównie od zawartości wilgoci oraz momentu zbioru i wynosi ona około 15,2 MJ/kg. Zebranie słomy zbyt wcześnie lub za późno skutkuje obniżeniem tego parametru. Ważnym aspektem dotyczącym spalania słomy jest fakt, że zawiera ona duże ilości potasu, wapnia, chloru, sodu, fosforu i glinu, które w trakcie procesu spalania mogą powodować korozję kotłów oraz powstawanie agresywnych aglomeratów żużlowych i osadów w komorach spalania. Zawartość popiołu oraz substancji mineralnej jest również uzależniona od temperatury spalania: im wyższa temperatura spalania tym niższa zawartość popiołu i substancji mineralnych. Z powodu niskiej gęstości usypowej słoma jako paliwo znalazła zastosowanie głównie w domach jednorodzinnych i gospodarstwach rolnych. Alternatywnie może być transportowana do zakładów przetwórczych, gdzie zostaje przerobiona na brykiety i pelety [29].
- **Rośliny energetyczne** - to rośliny z dużym przyrostem rocznym, odporne na szkodniki i choroby; nie posiadają dużych wymagań glebowych i klimatycznych. Charakteryzują się wysoką fotosyntetyczną produktywnością. Uprawy energetyczne umożliwiają zagospodarowanie nisko produktywnych bądź zdegradowanych terenów rolniczych. Do roślin uprawianych na cele energetyczne zalicza się m.in. wierzbę wiciową, miskanta, ślazowca pensylwańskiego, topinambur, różę wielokwiatową, rzepak, słonecznik, len, trzcinę cukrową i inne. W Polsce jedną z najczęściej uprawianych roślin energetycznych jest wierzba wiciowa (zwana też energetyczną) [19].

2.3. Dodatek katalizatorów

Dążenie do zminimalizowania emisji szkodliwych produktów oznacza również pracę nad poprawieniem wydajności spalania i tworzenie warunków, w których produktami będą jedynie CO_2 i H_2O. W tym celu stosowane są katalizatory, które stały się popularnym dodatkiem do procesów spalania. Katalizatory obniżają energię aktywacji reakcji i/lub zmieniają mechanizm jej przebiegu. Ze względu na ich wpływ na przebieg reakcji są one wydajnym sposobem ograniczenia produkcji szkodliwych składników spalin do atmosfery. Można je stosować na wiele sposobów w zależności od typu posiadanego urządzenia grzewczego i opału. Przykładami katalizatorów są np. katalizatory kwasowo-zasadowe oraz katalizatory homogeniczne i heterogeniczne (powierzchniowe). Ze względu na możliwość zastosowania w procesach spalania, w dalszej części omówione zostaną jedynie katalizatory heterogeniczne, które

przyczyniają się do zwiększenia sprawności procesu spalania, wzrostu produkcji energii i zmniejszenia emisji szkodliwych substancji do atmosfery.

Katalizatory heterogeniczne są substancjami o innym stanie skupienia niż substraty reakcji. Oprócz tego mogą być dodatkami do paliw w postaci proszku działającego w komorze spalania. Podczas spalania reagenty są adsorbowane przez powierzchnię czynną katalizatora. Substraty reagują z jego powierzchnią. Powstałe w ten sposób produkty są desorbowane z powierzchni aktywnej katalizatora pozostawiając „miejsce" na powtórzenie reakcji. Jako katalizatory mogą być stosowane metale z grupy przejściowej, tj. platyna, rod, nikiel [30].

Jednym z problemów, jaki napotykają użytkownicy domowych palenisk jest gromadząca się na ścianach przewodów kominowych sadza, która obniża sprawność pieców, a w skrajnych przypadkach może prowadzić do zapłonu. Stosując dostępne na rynku preparaty zawierające utleniacze azotany V i manganiany VII można temu zapobiec poprzez dopalanie sadzy w niższej temperaturze, tym samym wytwarzając większą objętość gazów odlotowych [31].

Innymi katalizatorami procesów spalania są sole metali przejściowych, np. miedzi ($CuSO_4$, $CuCl_2$, i $CuO{\cdot}CuCl_2$. Ich stosowanie powoduje spadek temperatury spalin nawet o 100 K. Tlenek miedzi CuO, będący produktem termicznego rozkładu uwodnionego $CuSO_4$, obniża temperaturę spalania sadzy zalegającej na ścianach kotła. Niekatalizowane utlenianie sadzy zachodzi w temperaturze 900°C, natomiast stosując katalizator - już w 400°C [32].

Innym, stosowanym od wielu lat katalizatorem jest chlorek sodu (NaCl). W 1994 r. opatentowano metodę katalizy węgla kamiennego przy użyciu NaCl [33], gdzie optymalna dawka została określona na poziomie 7-8 g $NaCl/m^2$ powierzchni paleniska. Przy takim składzie masowym proces spalania zachodzi najefektywniej. Stwierdzono również redukcję emisji CO i NO_x do atmosfery oraz zmniejszenie strat kominowych nawet o 12% [34].

W procesie spalania powstają szkodliwe, a nawet toksyczne substancje. Do takich należą dioksyny. Temperatura, która sprzyja ich generowaniu, wynosi od 200 do 400°C. Jest to zjawisko niebezpieczne, ponieważ właśnie takie wartości temperatury występują w jednostkach centralnego ogrzewania [35]. Aby zapobiec emisji dioksyn do paliwa bądź w formie wtrysków do komory spalania dodawane są substancje eliminujące emisję chloru. Obniżają one ilość produkowanych dioksyn nawet o 90%. Dodatki te to inhibitory lub katalizatory innych reakcji, w wyniku których dezaktywuje się cząstki wpływające na syntezę dioksyn. Jest to głównie wiązanie chlorowodoru i ograniczanie tworzenia się chloru cząsteczkowego, który łączy się z dioksynami tworząc ich szkodliwe dla środowiska formy. Aby zatrzymać proces syntezy dioksyn stosuje się preparaty zawierające siarkę rodzimą. Preparaty te reagują z $CuCl_2$ tworząc $CuSO_4$, który jest mniej aktywny [36]. W tabeli 2 przedstawiono inne inhibitory oraz związki, które zabiegają produkcji dioksyny w trakcie procesu spalania.

Tabela 2. Zestawienie substancji zmniejszających emisję dioksyn

Inhibitory syntezy dioksyn	Reduktory dioksyny
- tlenek wapnia (CaO) - amoniak (NH_3) - siarczany (amonu, sodu) - fosforany - dolomit	- pirydyna (C_5H_5N) - chinolina C_9H_7N - mocznik CH_4N_2O - glikol etylenowy $C_2H_6O_2$ - aminy - EDTA $C_{10}H_{16}N_2O_8$

Stosowanie katalizatorów staje się coraz bardziej powszechne. Zwiększając wydajność reakcji emitowane zostaje więcej energii, dodatkowo ograniczona zostaje produkcja szkodliwych substancji. Prace nad udoskonalaniem tych technologii ciągle trwają, dzięki czemu możliwe będzie stosowanie nowszych, bardziej skutecznych produktów.

3. Wnioski

Rozwiązanie problemu zanieczyszczenia powietrza wymaga podjęcia różnych działań: od nowych rozwiązań technologicznych po samodzielne decyzje użytkowników pieców i paliw. Najbardziej korzystnym ze względu na ograniczenie emisji zanieczyszczeń wydaje się wymiana kotłów centralnego ogrzewania węglowych na te nowszej generacji zasilane ekologicznymi paliwami (np. gazem ziemnym, brykietem lub peletami). Coraz bardziej powszechne stają się rozwiązania kogeneracyjne z pompami ciepła, panelami fotowoltaicznymi lub kolektorami słonecznymi. Innym możliwym rozwiązaniem jest przyłączenie jak największej ilości gospodarstw domowych do miejskich sieci ciepłowniczych.

Krótkoterminowo, można szukać rozwiązań, które przy niewielkich nakładach finansowych pozwolą na poprawę stanu powietrza w Polsce. Mowa tu o stosowaniu nowych rozwiązań technologicznych, tj. elektrofiltry, odpylacze, inne rodzaje kotłów, lub o poprawie jakości paliw w procesach jak zgazowanie czy koksowanie węgla, jak również o stosowaniu paliw alternatywnych. Można także wykorzystywać katalizatory i substancje poprawiające parametry spalania.

Literatura

[1] C.I. Davidson, R.F. Phalen, P.A. Solomon, *Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review*, Aerosol Science and Technology, Vol. 39 (2005), str. 737–749

[2] K. Styszko, L. Samek, K. Szramowiat, A. Korzeniewska, K. Kubisty, R. Rakoczy-Lelek i in., *Oxidative potential of PM10 and PM2.5 collected at high air pollution site related to chemical composition: Krakow case study*, Air Quality, Atmosphere and Health Vol. 10 (2017), str. 1123–1137

[3] P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, *Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku*, Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2010.

[4] W. Rogula-Kozłowska, P. Rogula-Kopiec, G. Majewski, *Udokumentowane skutki oddziaływania aerozolu atmosferycznego na środowisko*. Przegląd Nauk – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, Vol. 65 (2014), str. 290–303

[5] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, 1986

[6] K. Szramowiat, K. Styszko, M. Kistler, A. Kasper-Giebl, J. Gołaś, *Carbonaceous species in atmospheric aerosols from the Krakow area (Malopolska District): carbonaceous species dry deposition analysis*, E3S Web of Conferences, Vol. 10 (2016), No. 00092

[7] A. Graboś, S. Żymankowska-Kumon, J. Sadlok, R. Sadlok, *Przeciwdziałanie niskiej emisji na terenach zwartej zabudowy mieszkalnej*, Stowarzyszenie na rzecz efektywności energetycznej i rozwoju odnawialnych źródeł energii „HELIOS", 2014

[8] K. Szramowiat-Sala, A. Korzeniewska, K. Sornek, M. Marczak, F. Wierońska, K. Berent i in., *The properties of particulate matter generated during wood combustion in in-use stoves*, Fuel, Vol. 253 (2019), str. 792–801

[9] Centrum Badań Opinii Społecznej, *Jak Polacy radzą sobie ze smogiem?*, Vol. 45 (2018)

[10] M. Rusin, E. Marchwińska-Wyrwał, *Zagrożenia zdrowotne związane ze środowiskowym narażeniem na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)*, Medycyna Środowiskowa - Environmental Medicine, Vol. 16 (2014), str. 7–13

[11] B. Dębski, A. Olecka, K. Bebkiewicz, I. Kargulewicz, J. Rutkowski, D. Zasina i in., *Krajowy bilans emisji SO_2, NO_x, CO, NH_3, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 2015 - 2016*, Warszawa, 2015

[12] K. Styszko, K. Szramowiat, M. Kistler, A.K. Giebl, S. Socha, E.E. Rosenberg i in., *Polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives associated with PM10 from Krakow city during heating season*, E3S Web of Conferences, Vol. 10 (2016), No. 00091

[13] Dyrektywa 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dn. 15 grudnia 2004 r. w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu

[14] D. Kraszewski, D. Grzesińska, *Jesteś tym, czym oddychasz. Kompendium wiedzy na temat niskiej emisji*, Warszawa, 2016

[15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 8 czerwca 2018 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu

[16] A. Kępa, *Odpylanie spalin w kotłach grzewczych*, Instal, Vol. 11 (2017), str. 37–41

[17] G. Lewandowski, E. Milchert, *Współczesna technologia suchej destylacji drewna*, Chemik, Vol. 65 (2011), str. 1301–1306

[18] J. Pluta, W. Baj, *Technologie radiacyjne w ochronie środowiska (usuwanie zanieczyszczeń gazów, pomiar zapylenia, zanieczyszczeń materiałów, itp.)*, Politechnika Warszawska, 2004

[19] B. Karwat, *Możliwości ograniczenia emisji pyłów ze spalania węgla kamiennego i biomasy w gospodarstwach domowych*, Przemysł Chemiczny, Vol. 1 (2018), str. 70–72

[20] J. Grabowska, *Węgiel kamienny jako produkt logistyczny*, Logistyka, Vol. 2 (2012), str. 579-588

[21] W. Mijał, W. Blaschke, I. Baic, *Sucha metoda wzbogacania węgla w Polsce*, Przegląd Górniczy, Vol. 11 (2018), str. 9–18

[22] M. Osoba, Odkamienianie urobku surowego węgla kamiennego, Górnictwo i Geologia, Vol. 6 (2011), str. 167–179

[23] I. Baic, W. Blaschke, W. Sobko, J. Szafarczyk, *Wdrożenie innowacyjnej technologii oczyszczania węgla kamiennego przy pomocy suchej metody wzbogacania (FGX) drogą obniżenia kosztów wytwarzania produktów handlowych w krajowym górnictwie*, Innowacyjne i przyjazne dla środowiska techniki i technologie przeróbki surowców mineralnych, Gliwice, Wydawnictwo KOMAG, 2016
[24] A. Sobolewski, *Paliwa niskoemisyjne w gospodarce komunalnej*, Konferencja „Czyste niebo nad Polską" - Prawne, ekonomiczne i techniczne uwarunkowania wytwarzania energii i ciepła w sektorze komunalno-bytowym w regionie południowym Polski, Katowice (2014)
[25] I. Niedziółka, A. Zuchniarz, *Analiza energetyczna wybranych rodzajów biomasy pochodzenia roślinnego*, MOTROL, Vol. 8A (2006), str. 232–237
[26] A. Kuczaj, *Emisja związków organicznych przy spalaniu biomasy*, Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Vol. 1 (2010), str. 205–214
[27] A. Fiszer, Z Dworecki, *Analiza technologii brykietowania trocin*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, Vol. 51 (2006), str. 26–28
[28] A. Fiszer, *Wpływ wilgotności słomy i temperatury procesu brykietowania na jakość aglomeratu*, Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering, Vol. 54 (2009), str. 68–70
[29] H. Karcz, M. Kantorek, M. Grabowicz, K. Wierzbicki, *Możliwość wykorzystania słomy jako źródła paliwowego w kotłach energetycznych*, Inżynieria Środowiska, Vol. XI-XII (2013), str. 8–15
[30] Procesy katalityczne. Skrypt do ćwiczeń. Uniwersytet Jagielloński, 2012
[31] W.J. Tic, *System poprawy efektywności energetycznej i ekologicznej spalania paliw stałych*, Chemik, Vol. 68 (2014), str. 850–855
[32] M. Chyc, *Znaczenie dodatków paliwowych w procesach spalania paliw stałych. Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko*, Vol. 1 (2012), str. 5–16
[33] W. Gwardiak, S. Gwardiak, *Katalizator do spalania sadzy*, Urząd Patentowy RP, Patent nr 207482, 2010.
[34] E.O. Borisovna, *Method of burning solid piece fuel in layers*, Urząd Patentowy Federacji Rosyjskiej, Patent nr 201116, 1994.
[35] A. Szkarowski, L. Naskręt, *Poprawa efektywności i jakości warstwowego spalania paliwa*, Magazyn Instalatora, Vol. 2 (2011), str. 24–25
[36] M. Słowińska, *Wpływ dioksyn na organizm człowieka - badania epidemiologiczne*, Medycyna Pracy, Vol. 62 (2011), str. 643–652

POSSIBILITIES TO REDUCE THE EMISSION OF HARMFUL COMPONENTS OF EXHAUSTS FROM COMBUSTION PROCESSES IN DOMESTIC HEATING UNITS - A REVIEW

This chapter presents an overview of the possibilities in reducing the amount of harmful exhaust components emitted as a result of combustion processes held in domestic heating units. The possible technological approaches were presented, which aim to reduce the low emissions. The main focus were put on the following aspects: technological solutions for combustion units, usage of additional emission reduction devices, the appropriate fuel selection and the catalysts usage affecting the combustion process as a chemical reaction.

ROZDZIAŁ 3

ANALIZA SPALANIA PALIWA W KOTLE WSADOWYM NA SŁOMĘ POD KĄTEM AUTOMATYZACJI JEGO PRACY

Wojciech Goryl[1,*], Mariusz Filipowicz[1]

[1)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*) wojciech.goryl@agh.edu.pl, +48 12 617 34 28

Polska jako kraj rolniczy posiada spore nadwyżki słomy, która może zostać wykorzystana na cele energetyczne. Jedną z możliwości energetycznego wykorzystania słomy jest stosowanie jej jako paliwa we wsadowych kotłach na słomę. Od szeregu lat konstrukcja wsadowych kotłów na słomę ewoluowała, przez co zwiększono w nich sprawność wykorzystania paliwa jak również drastycznie zmniejszono emisję tlenku węgla. Obecne konstrukcje posiadają sprawności powyżej 80% i emisje tlenku węgla poniżej 1000 ppm. Pewnym problemem wykorzystania wsadowych kotłów na słomę jest konieczność manualnego załadunku paliwa do komory spalania w odpowiednim czasie, aby wykorzystać optymalnie daną instalację biomasową zasilaną balotami słomy. Poniższe badania pozwoliły określić moment procesu spalania, w którym należy załadować kolejny wsad paliwa, aby prowadzony proces spalania był optymalny.

1. Wprowadzenie

Począwszy od wielkiego kryzysu energetycznego w latach 70. XX wieku społeczeństwo coraz przychylniej spogląda na alternatywne źródła energii i możliwości ich wykorzystania do wytwarzania energii elektrycznej, produkcji ciepła czy napędzania pojazdów. Przez ostatnie lata widzimy coraz prężniej rozwijającą się gałąź przemysłu jaką są odnawialne źródła energii (OZE). Powstaje coraz więcej firm produkujących elementy farm fotowoltaicznych, wiatrowych, kotłów biomasowych i innych systemów związanych z OZE [1,2].

Polska jako kraj rolniczy oraz posiadający duży obszar zalesienia dysponuje sporymi zasobami biomasy, która może być wykorzystana do wytwarzania energii elektrycznej lub produkcji ciepła. W wielu raportach i opracowaniach stwierdza się, że w Polsce jednym z najważniejszych źródeł energii odnawialnej jest biomasa. Jej potencjał techniczny zawiera się w przedziale 800-900 PJ rocznie. W oszacowaniu

sporządzonym w ramach raportu GHG Reduction Strategy jest to ponad 100 PJ [3], jednakże biomasa posiada najwyższy potencjał w odniesieniu do innych odnawialnych źródeł energii. Dodatkowo, biomasa jest najbardziej przewidywalnym źródłem energii i w przeciwieństwie do źródeł energii słonecznej czy wiatru możliwa do wykorzystania przez okres całego roku. Ponadto, biomasę bardzo łatwo magazynować i wykorzystywać w okresach zwiększonego zapotrzebowania oraz transportować w miejsca, gdzie występuje jej deficyt.

Należy nadmienić, iż Polska posiada duże zasoby biomasy w postaci słomy pożniwnej. Ocenia się, że roczna produkcja słomy wynosi co najmniej 20 mln ton [4,5,6] z czego potencjał techniczny pozyskania słomy na cele energetyczne wynosi ok. 7-10 mln ton [7,8]. Z roku na rok potencjał ten będzie wzrastać z powodu zmniejszania się pogłowia zwierząt hodowlanych [9], co spowoduje mniejsze zapotrzebowanie na słomę na cele paszowe oraz ściółkowe. Tak duże nadwyżki słomy powodują, że coraz częściej można spotkać się z wykorzystaniem słomy na cele energetyczne [10]. W przypadku słomy koszt wytwarzania ciepła jest najniższy w porównaniu do innych paliw [11], co powoduje wykorzystanie jej w dedykowanych urządzeniach grzewczych [12]. Najwyższe roczne nadwyżki słomy w Polsce występują w województwie wielkopolskim (ponad 1,5 mln ton), lubelskim i kujawsko-pomorskim (pomiędzy 1,0-1,5 mln ton) oraz w dolnośląskim, łódzkim, mazowieckim, pomorskim, warmińsko-mazurskim i zachodnio-pomorskim (pomiędzy 0,5-1,0 mln ton) [13].

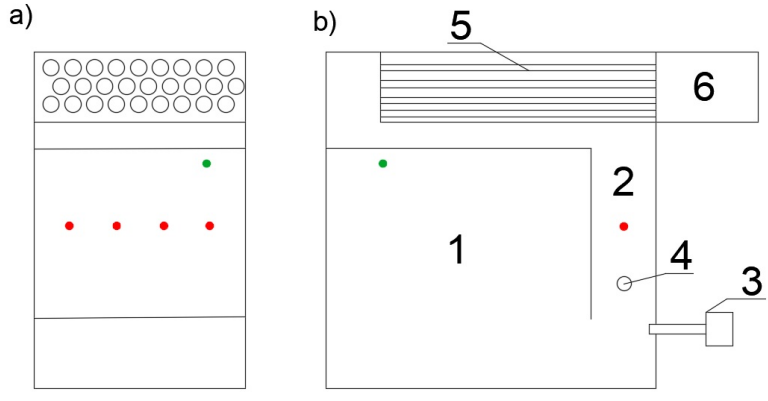
Jednym z podstawowych problemów energetycznego wykorzystania biomasy jest jej gęstość usypowa jak również wartość opałowa. W danej objętości biomasy zawarte jest ok. 4-8 razy mniej energii w porównaniu do tej samej objętości węgla. Powoduje to szereg problemów, a głównym jest problem transportowy – koszty związane z transportem biomasy na duże odległości oraz emisje związane z transportem biomasy od miejsca jej pozyskania do miejsca jej utylizacji [14,15]. Zważając na to, iż źródła biomasy są mocno rozproszone [16], należy ją traktować jako paliwo lokalne i wykorzystywać w niewielkiej odległości od miejsca jej zbiorom. Na terenie Polski są to głównie obszary wiejskie, gdzie biomasa może być podstawowym i jedynym źródłem energii.

Jednym z najważniejszych czynników wpływających na możliwości wykorzystania biomasy jako nośnika energii jest jej wilgotność. Im większa wilgotność tym mniejsza wartość opałowa. Istnieje pewna dolna i górna granica wilgotności, której nie należy przekraczać, ponieważ niekorzystnie wpływa to na proces spalania oraz na samą konstrukcję kotłów biomasowych. Przykładowo, dla słomy spalanej w kotłach wsadowych, najlepiej, aby jej wilgotność wynosiła ok. 15-20%. Ma to korzystny wpływ na proces spalania z uwagi na katalityczne działanie pary wodnej i dopalenie części lotnych występujących w biomasie [17]. Ponadto, zaobserwowano występowanie optimum wilgotności w przedziale 15-25%, dla której emisja pyłów do atmosfery podczas spalania biomasy w kotłach biomasowych jest najmniejsza. Powyżej tej wartości emisja pyłu drastycznie wzrasta [18]. Wilgotność biomasy ma ogromny wpływ na jakość paliwa oraz na prowadzenie optymalnego procesu spalania [19].

Optymalne prowadzenie procesu spalania w sposób ciągły jest bardzo ważny, aby dany system pracował w pełni efektywnie oraz miał możliwość pracy w systemie pełni automatycznym. Pomiary wykonane w ramach niniejszej pracy posłużyły do opracowania jednego z wycinka algorytmu systemu sterowania instalacji biomasowej. Pomiary dynamiki nagrzewania się i analizy temperatur wewnątrz kotła oraz czynnika grzewczego mogą pozwolić na określenie momentu załadowania kolejnego balotu słomy do komory spalania wsadowego kotła na słomę.

2. Opis instalacji badawczej

Pomiary dynamiki nagrzewania się kotła wsadowego na słomę prowadzone były na stanowisku pomiarowym wyposażonym w kocioł EKOPAL RM30 o mocy nominalnej 100 kW (rysunek 1). Parametry techniczne kotła przedstawione zostały w tabeli 1.



***Rysunek 1**. Schemat kotła zgazowującego słomę EKOPAL RM30: 1 - komora pierwotna, 2 - komora wtórna, 3 - kolektor wraz z dyszą doprowadzającą powietrze pierwotne, 4 - dysza dostarczająca powietrze wtórne, 5 - wymiennik spaliny-woda, 6 - czopuch kotła; czerwony kolor - czujniki temperatury KW1-KW4 (od lewej do prawej), zielony kolor – czujnik temperatury KP.*

Kocioł wykorzystywany w badaniach jest typowym kotłem zgazowującym paliwo. Posiada dwie komory: pierwotną i wtórną. Komorę pierwotną (1) wypełnia się paliwem oraz w niej następuje rozpalenie paliwa. Za pomocą systemu dysz powietrznych wentylator nadmuchowy dostarcza do komory pierwotnej powietrze w niedomiarze (3), gdzie zachodzi proces zgazowania paliwa. Następnie produkty zgazowania trafiają do komory wtórej (2), gdzie w atmosferze powietrza wtórnego (4) następuje dopalenie produktów zgazowania. Dla zwiększenia efektywności dopalania produktów zgazowania, komora wtórna częściowo wyłożona jest szamotem w celu utrzymania wysokiej temperatury. Następnie spaliny trafiają do części wymiennikowej (5), gdzie ciepło ze spalin oddawane jest medium znajdującemu się wewnątrz kotła. Ostatecznie spaliny trafiają do czopucha (6) i tłoczone są w dalszą część instalacji kominowej.

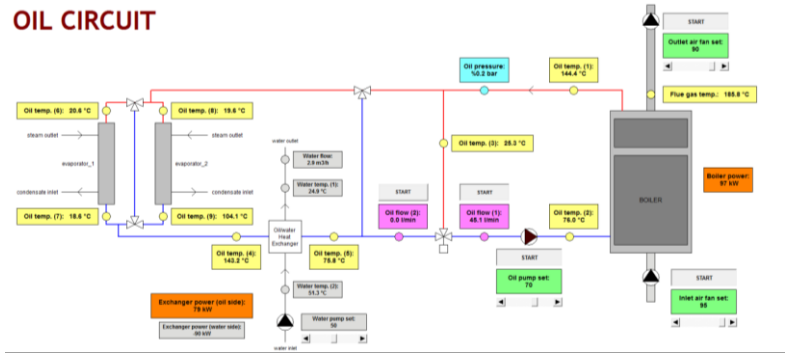
***Tabela 1**. Dane techniczne kotła.*

Kocioł	EKOPAL RM-30
Maksymalna moc cieplna kotła, kW	100
Sprawność cieplna, %	82
Czynnik roboczy	Olej termalny
Pojemność kotła, m^3	0,8
Zalecany ciąg kominowy, Pa	30
Wymiary komory spalania (szer. x wys. x gł.), mm	900 x 1350 x 1150
Maksymalny jednorazowy załadunek słomy, szt. Wymiary (dł. x szer. x wys.), mm	6 balotów 800 x 400 x 400
Masa jednorazowego załadunku (w zależności od wilgotności), kg	60-90
Czas spalania procesu spalania, min.	90-120

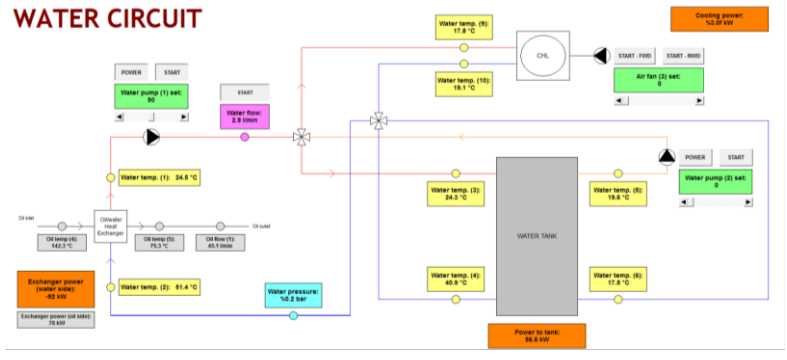
Instalacja odbioru ciepła z kotła biomasowego podzielona jest na dwie części – część olejową i część wodną. Część olejowa obejmuje kocioł, instalacje parowników wykorzystywanych w instalacji ORC oraz wymiennik płytowy olej-woda. Część olejowa ze względu na warunki bezpieczeństwa i zalecenia producenta kotła wykonana jest w układzie otwartym. Część wodna obejmuje wymiennik płytowy olej-woda, zbiornik buforowy o objętości 4 m^3 oraz chłodnię wentylatorową – jest to część ciśnieniowa (zamknięta).

Kocioł nie jest zwykłym kotłem wodnym, jest to kocioł wypełniony olejem termalnym ITERM 6MB, co pozwala na pracę instalacji w znacznie wyższych temperaturach niż pozwalałaby na to woda. Olej ten posiada wytrzymałość temperaturową do 280^{0}C. Podczas pracy kotła olej nagrzewa się i w zależności od potrzeb trafia na parowniki zmodyfikowanego obiegu Rankine'a lub do wymiennika płytowego olej-woda. W wymienniku tym woda z obiegu wodnego odbiera ciepło wytworzone podczas procesu spalania w kotle biomasowym, a wychłodzony olej trafia do kotła w celu jego nagrzania. Nagrzana woda w wymienniku olej-woda trafia do zbiornika buforowego, gdzie magazynowane jest ciepło. Ciepła woda ze zbiornika może być wykorzystywana do ogrzewania laboratorium lub w przypadku nadmiaru ciepła może być wychładzana w chłodni wentylatorowej.

Cała instalacja jest opomiarowana i połączona z programowalnymi sterownikami logicznymi PLC WAGO I/O System, wraz z programem CoDeSys pozwalają na zapis wszystkich parametrów i zmiennych. Ponadto, daje on możliwość wizualizacji danych pomiarowych w czasie rzeczywistym całej instalacji. Wizualizacja instalacji w programie CoDeSys przedstawiona została na rysunku 2 i 3.



***Rysunek 2**. Wizualizacja części olejowej instalacji.*



***Rysunek 3**. Wizualizacja części wodnej instalacji.*

Dodatkowo, program ten pozwala na zmianę ustawień wszystkich urządzeń elektrycznych. Program daje możliwość płynnej zmiany prędkości obrotowych silników elektrycznych (pomp obiegowych, wentylatorów) w zakresie 10-50Hz (moc urządzeń w zakresie 20-100%).

3. Wyniki badań

Poniżej zaprezentowane pomiary wykorzystane zostały do zaprojektowania automatyki (pół)automatycznego systemu spalającego lokalne zasoby biomasy. Poznanie charakterystyki pracy kotła biomasowego pozwoliły określić możliwości wytwarzania ciepła w różnych konfiguracjach, czasu spalania paliwa w kotle, zależności zmian temperatury w różnych miejscach kotła od faz spalania paliwa oraz optymalnego momentu załadowania kolejnego balotu słomy do komory spalania.

Krzywe przebiegów nagrzewania się kotła biomasowego podczas pracy przedstawiono na rysunkach 4-11. Krzywe te przedstawiają temperaturę spalin oraz przebieg nagrzewania się oleju we wnętrzu płaszcza kotła. Oś po lewej stronie odnosi się do spalin, a prawa do oleju. Wartości temperatury mierzone były na: czopuchu kotła

(oznaczone jako: Czopuch), w czterech miejscach w komorze wtórnej (oznaczone jako: KW1-KW4) oraz w górnej części komory pierwotnej (oznaczone jako: KP). Usytuowanie czujników zaznaczone zostało na rysunku 1. Tabela 2 przedstawia legendę oznaczeń sond pomiarowych.

Tabela 2. Legenda oznaczeń sond pomiarowych.

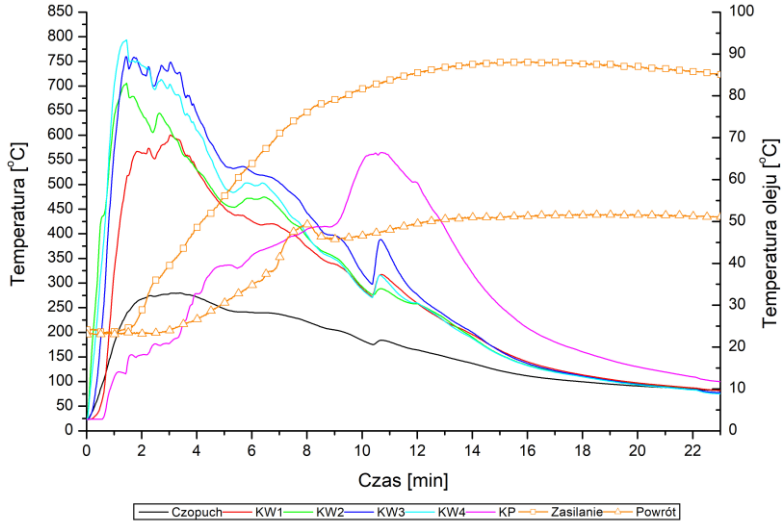
Oznaczenie sondy pomiarowej	Objaśnienie
Czopuch	Czujnik temperatury spalin na czopuchu kotła
KW1 – KW4	Czujniki temperatury w komorze wtórnej kotła, komora wtórna kotła ma szerokość 90 cm, dwa skrajne czujniki KW1 i KW4 oddalone od ścianek bocznych komory wtórnej o 15 cm, czujniki KW2 i KW3 znajdując się w równych odstępach po 20 cm od czujników KW1 i KW4
KP	Czujnik temperatury w komorze pierwotnej kotła, 30 cm od drzwi kotła, 20 cm od górnej ścianki komory pierwotnej oraz 25 cm w głąb komory pierwotnej
Zasilanie	Temperatura oleju na zasilaniu kotła
Powrót	Temperatura oleju na powrocie kotła

Wartości temperatury w komorze wtórnej kotła mierzone były w czterech miejscach. Punkty pomiarowe zaznaczone zostały na rysunku 1. Dodatkowo, mierzono temperaturę oleju na zasilaniu oraz powrocie kotła (odpowiednio: Zasilanie i Powrót). Wykresy na rysunkach 4-11 przedstawiają wybrane reprezentatywne pomiary dla temperatury powrotu kotła w zakresie od ok. 20^{0}C do 80^{0}C. Ze względu na brak możliwości sterowania i utrzymania zadanej temperatury powrotu kotła, temperaturą odniesienia jest temperatura oleju powrotu kotła zarejestrowana na początku trwania każdego z procesów spalania.

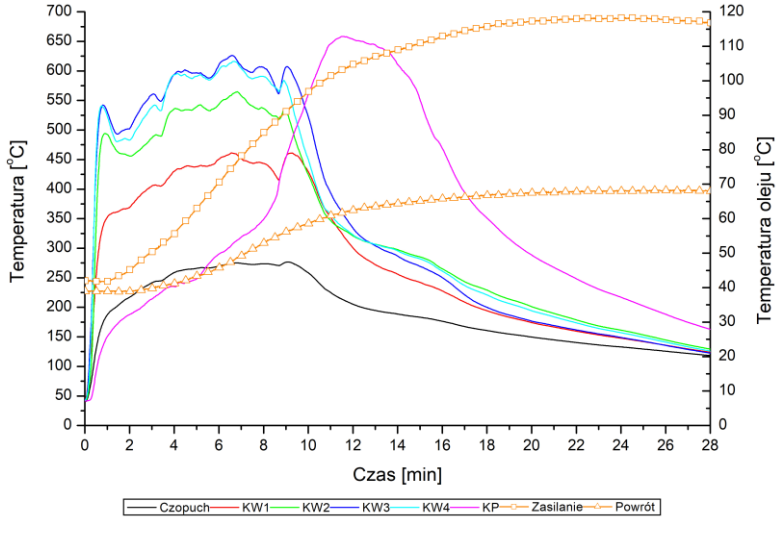
Podczas pomiarów wsady paliwa były niemal identyczne. Za każdym razem do komory spalania wkładano dwa baloty słomy o łącznej masie 15-18 kg, układano je w ten sam sposób oraz rozpalano tak samo. Podczas każdego pomiaru starano się utrzymywać stałe wartości nastaw pomp obiegowych. Można zauważyć, że czasy spalania słomy w kotle za każdym razem różniły się. Najkrótszy pomiar trwał 21 minut a najdłuższy 38 minut. Długość procesu spalania wynikała głównie z niejednorodności spalania słomy w kotle, może to być spowodowane: różną lokalną wilgotnością słomy, stopniem sprasowania, rodzajem i typem słomy, ułożeniem balotów słomy w komorze spalania itp. Potwierdza to, że słoma jest bardzo niejednorodnym paliwem a co za tym idzie trudnym do spalania [20]. Podczas pomiarów nie stwierdzono dwóch identycznych lub zbliżonych do siebie przebiegów zmian temperatury spalin w kotle.

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 20°C wyniósł 23 minuty (rysunek 4). Po rozpaleniu słomy w komorze pierwotnej, nastąpił gwałtowny wzrost temperatury w komorze wtórnej. Spowodowane jest to dopalaniem w komorze wtórnej produktów zgazowania słomy, zachodzącego w komorze pierwotnej. W trakcie pomiaru temperatura w komorze wtórnej zaczyna powoli spadać, a temperatura w komorze pierwotnej zaczyna rosnąć. Spowodowane jest to dopalaniem pozostałości koksowej,

która pozostaje po procesie zgazowania. Od 11. minuty pomiaru temperatura w każdym punkcie pomiarowym zaczyna spadać, aż do osiągnięcie ok. 100°C pod koniec pomiaru. W trakcie trwania pomiaru temperatura oleju w kotle rośnie stosunkowo szybko do 11. minuty pomiaru, następnie pozostaje na podobnym poziomie. Podczas pomiaru temperatura oleju na powrocie wzrosła o ok. 30 K, a na zasilaniu o ok. 60 K.



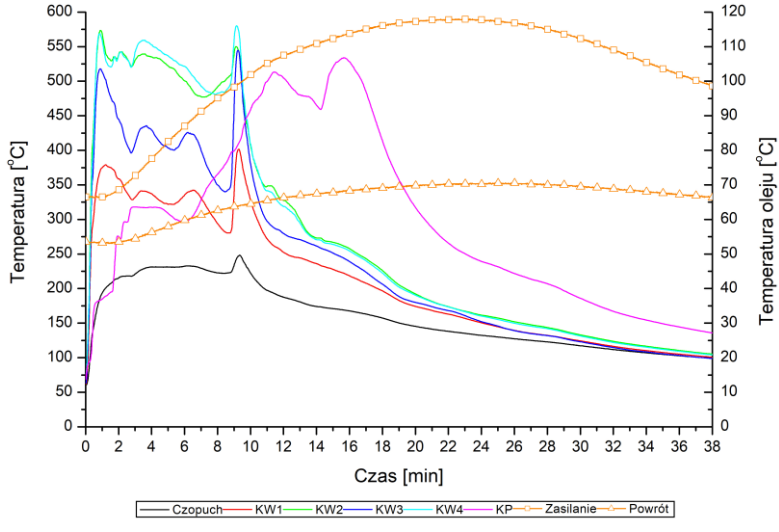
***Rysunek 4**. Zmiana temperatury w kotle dla temperatury powrotu 20°C.*



***Rysunek 5**. Zmiana temperatury w kotle dla temperatury powrotu 40°C.*

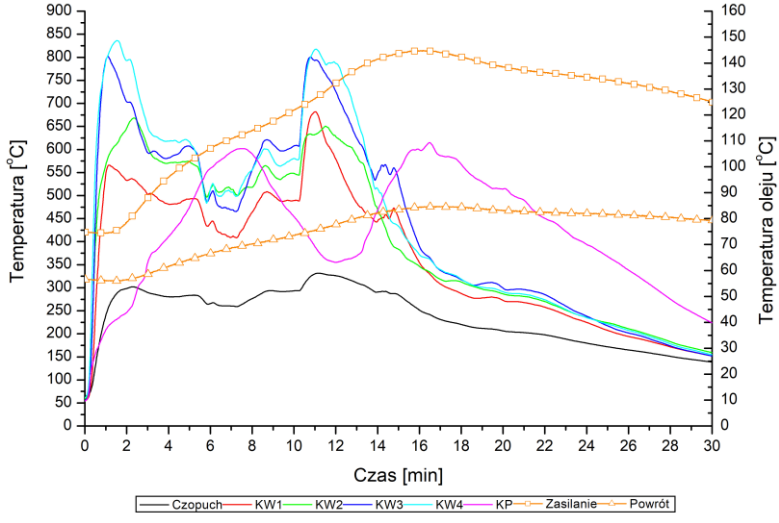
Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 40°C wyniósł 28 minut (rysunek 5). W tym przypadku również zauważyć można gwałtowny wzrost temperatury w komorze wtórnej (czujniki KW1-KW4) na początku procesu spalania oraz przez

kolejne 10 min nieznacznie zmieniającą się temperaturę oscylującą w granicach 500-600°C. Po tym czasie temperatura w komorze pierwotnej (KP) zaczyna rosnąć i osiąga wartość 650°C. W tym samym czasie temperatura w komorze wtórnej oraz na czopuchu kotła zaczyna spadać. Zauważyć można relację pomiędzy temperaturą w komorze wtórnej (KW1-KW4) oraz na czopuchu kotła (Czopuch). Przebieg zmiany temperatury dla tych czujników jest niemal identyczny (w tym samym czasie temperatura w miejscach pomiarowych zaczyna rosnąć lub spadać). Podobną relację można zaobserwować pomiędzy temperaturą w komorze wtórnej a temperaturą oleju na zasilaniu. Przy wyższej temperaturze w komorze wtórnej (KW1-KW4) krzywa zasilania jest bardziej stroma niż przy wyższej temperaturze w komorze pierwotnej (KP). Pomiar kończy się, gdy temperatura w komorze wtórnej (KW1-KW4) oraz na czopuchu kotła (Czopuch) osiąga porównywalne wartości (rysunek 6).



***Rysunek 6**. Zmiana temperatury w kotle dla temperatury powrotu 55ºC.*

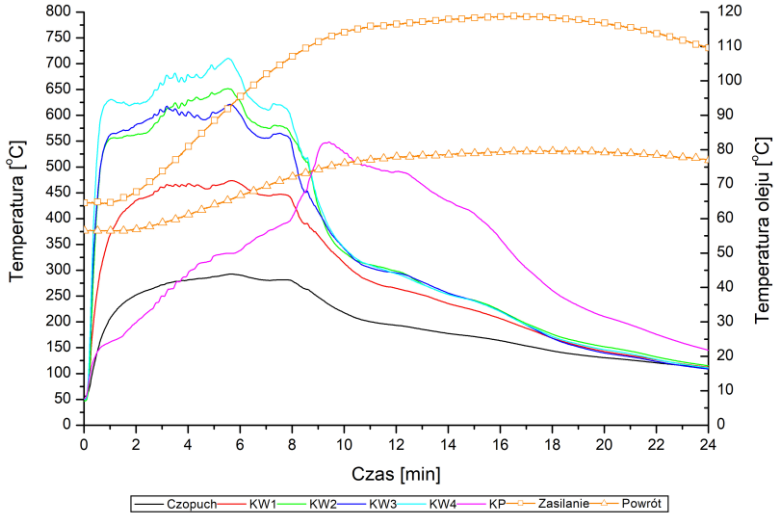
Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 55°C wyniósł 38 minut (rysunek 6). Tak długi czas trwania pomiaru spowodowany był problemem z poprawnym rozpaleniem wsadu paliwa. Najprawdopodobniej, baloty słomy wykorzystane w tym procesie suszenia były mocniej ściśnięte, przez co powietrze miało mniejszą możliwość penetracji wnętrza balotu. Objawiło się to niskimi temperaturami w komorze wtórnej kotła (KW1-KW4) oraz na czopuchu (Czopuch). W tym przypadku również bardzo dobrze widać wpływ temperatury w komorze wtórnej kotła na temperaturę spalin na czopuchu. W 9. minucie pomiaru nastąpił gwałtowny wzrost temperatury w komorze wtórnej co przyczyniło się do wzrostu temperatury na czopuchu. Następnie temperatura w komorze wtórnej zaczęła spadać, a temperatura w komorze pierwotnej (KP) rosnąć z racji dopalania się pozostałości koksowej po procesie zgazowania paliwa. W tym przypadku pomiar zakończył się, gdy temperatura spalin (Czopuch) spadła do 100°C.



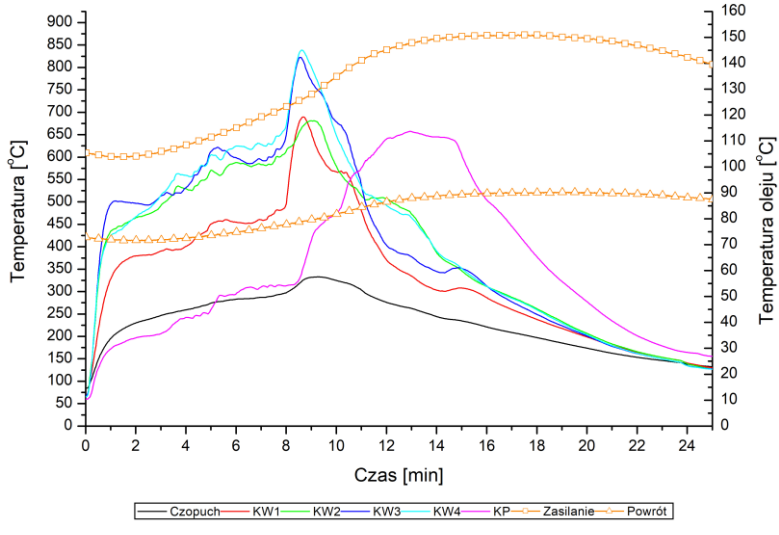
***Rysunek 7**. Zmiana wartości temperatury w kotle dla temperatury powrotu 55ºC.*

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 55°C wyniósł 30 minut (rysunek 7). W tym przypadku temperatura spalin na czopuchu przez pierwsze 15 minut wynosiła ok. 300°C. Po drugiej minucie pomiaru następuje spadek temperatury w komorze wtórnej (KW1-KW4) i jednocześnie zaobserwować można gwałtowniejszy wzrost temperatury w komorze pierwotnej kotła (KP), w której w 7. minucie pomiaru osiągana jest wartość 600°C. Następnie, temperatura spalin w komorze wtórej zaczyna rosnąć, a w komorze pierwotnej spada. Od 12. minuty pomiaru proces się powtarza, czyli spada temperatura w komorze wtórnej oraz rośnie w komorze pierwotnej. Ponadto, zauważyć można korelację pomiędzy temperaturą w komorze wtórnej (KW1-KW4)) a szybkością nagrzewania się oleju w kotle (Zasilanie). Im wyższa temperatura w komorze wtórnej tym bardziej stroma krzywa temperatury zasilania. Od 5. minuty krzywa temperatury powrotu wypłaszcza się, ponieważ temperatura w komorze spalania jest na niskim poziomie. Od 11. minuty krzywa temperatury zasilania staje się bardziej stroma z powodu wzrostu temperatury w komorze wtórnej. Pomiar kończy się, gdy temperatura spalin (Czopuch) osiąga 150°C.

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 60°C wyniósł 24 minuty (rysunek 8). W tym przypadku nie obserwujemy większych oscylacji temperatury spalin w komorze wtórnej oraz na czopuchu kotła. Temperatura oleju rośnie przez cały czas trwania zgazowania paliwa, czyli w czasie dopalania się produktów zgazowania w komorze wtórnej kotła. Po 8. minucie pomiaru temperatura spalin w komorze wtórnej zaczęła gwałtownie spadać, a jednocześnie w komorze pierwotnej zaczęła szybko rosnąć. Pomiar zakończył się w 24. minucie z temperaturą spalin (Czopuch) rzędu 110°C.



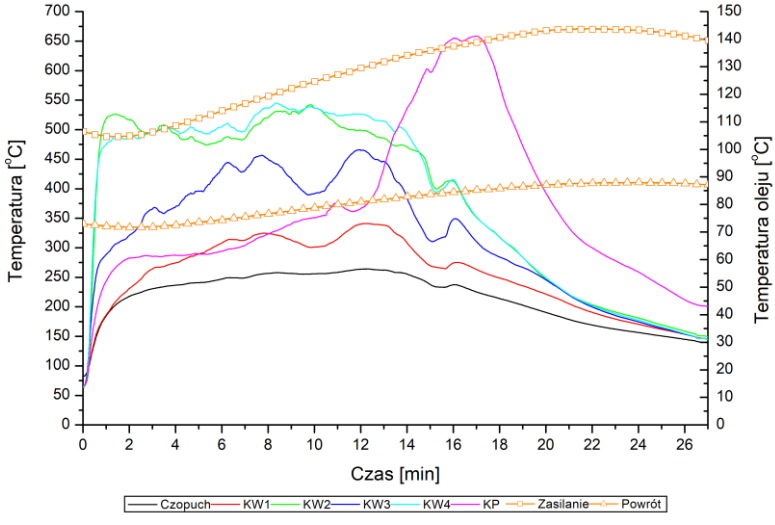
***Rysunek 8**. Zmiana temperatur w kotle dla temperatury powrotu 60°C.*



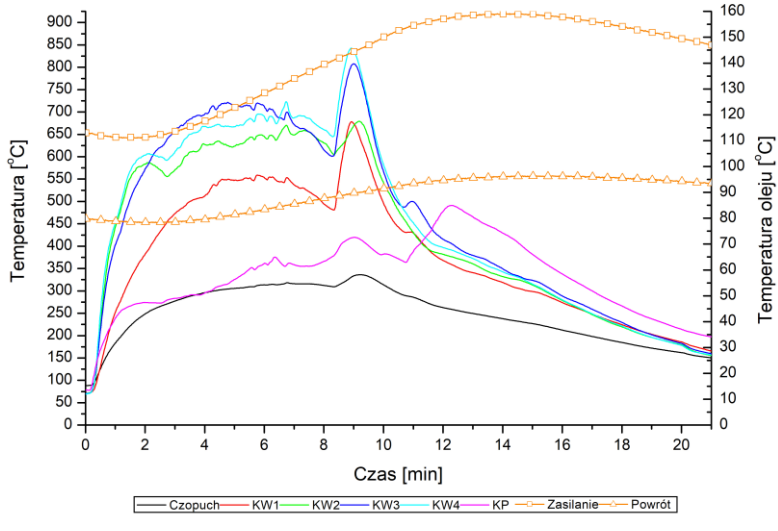
***Rysunek 9**. Zmiana temperatur w kotle dla temperatury powrotu 70°C.*

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 70°C wyniósł 25 minut (rysunek 9). W początkowej fazie spalania, temperatury spalin rosły, ale nie tak gwałtownie jak w przypadku poprzednich pomiarów. Maksymalnie osiągnięto temperaturę ponad 800°C w komorze wtórnej (KW1-KW4). Od osiągnięcia maksimum w komorze wtórnej, temperatura w tym obszarze zaczęła spadać, a w komorze pierwotnej (KP) zaczęła rosnąć aż do osiągnięcia ok. 650°C. Temperatura spalin na czopuchu była najwyższa w 9. minucie pomiaru i wyniosła 330°C. Pomiar zakończono, gdy temperatura spalin na czopuchu osiągnęła 120°C.

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu ok. 75°C wyniósł 27 minut (rysunek 10). Przez pierwsze 14 minut pomiaru utrzymywano niemal stałą temperaturę w komorze wtórnej kotła, co przyczyniło się do stabilnej pracy urządzenia oraz do niewielkich wahań temperatury spalin na czopuchu kotła. Od 12. minuty zauważyć można zakończenie procesu zgazowania paliwa w komorze pierwotnej ze względu na wzrost temperatury w jej obszarze, czyli dopalania się pozostałości koksowej po procesie zgazowania paliwa. Olej na zasilaniu osiągnął maksymalnie 145°C. Pomiar zakończono, gdy temperatura spalin wyniosła 150°C.



***Rysunek 10**. Zmiana wartości temperatury w kotle dla temperatury powrotu 75°C.*



***Rysunek 11**. Zmiana wartości temperatury w kotle dla temperatury powrotu 80°C.*

Czas trwania pomiaru dla temperatury powrotu 80°C wyniósł 21 minut (rysunek 11). W tym przypadku temperatura w komorze wtórnej wzrastała bardzo wolno. Spowodowane jest to słabym rozpaleniem paliwa w komorze pierwotnej, przez co proces zgazowania paliwa nie mógł przebiegać prawidłowo. W 8. minucie pomiaru temperatura w komorze wtórnej zaczęła spadać, a w komorze pierwotnej rosnąć. Jednak po krótkim czasie tendencja ta zmieniła się. Nastąpił bardzo szybki wzrost temperatury w komorze wtórnej, co w komorze pierwotnej zahamowało wzrost temperatury. Od 11. minuty widoczny jest wzrost temperatury w komorze pierwotnej, co świadczy o powolnym dopalaniu się paliwa. Pomiar zakończono, gdy temperatura spalin osiągnęła 160°C.

4. Wnioski

Wykresy na rysunkach 4-11 przedstawiają zmiany temperatury w komorze pierwotnej i komorze wtórnej kotła oraz zmiany temperatury spalin na czopuchu kotła biomasowego. Dodatkowo, na wykresach przedstawiono dynamikę nagrzewania się oleju (czynnika roboczego) w kotle podczas pomiaru. W trakcie trwania pomiarów od czynnika roboczego jakim jest olej termalny ciepło było odbierane przez wodę z obiegu wodnego w płytowym wymienniku ciepła. Krzywe przedstawiające temperaturę oleju na powrocie i zasilaniu kotła na początku i na końcu pomiaru mają charakter spadkowy. Po okresie około dwóch minut temperatura na zasilaniu zaczyna rosnąć, a w przypadku temperatury oleju na powrocie są to trzy minuty. Spowodowane jest to tym, iż olej znajdujący się w płaszczu kotła nagrzewa się i potrzebuje ok. 2 minut, aby wypłynąć z kotła i dopłynąć do czujnika pomiaru temperatury tuż za kotłem. Temperatura oleju zachowuje się w miarę stabilnie przez cały okres pomiaru i przez większość czasu rośnie. Dopiero pod koniec pomiaru temperatura oleju nieznacznie spada, co spowodowane jest obniżoną temperaturą w komorach kotła – mniej ciepła oddawane jest do medium roboczego. Dodatkowo, gwałtowne zmiany temperatur w komorach kotła nie wypływają znacznie na stabilność temperatury oleju. Spowodowane jest to tym, iż w płaszczu kotła znajduje się 800 dm^3 oleju. Tak duża ilość oleju w płaszczu nie ma możliwości w bardzo krótkim czasie nagrzać się – aby na wykresach było to widoczne w formie piku. Dodatkowo, krzywa przedstawiająca temperaturę oleju na zasilaniu jest bardziej stroma w przypadku wyższych temperatur w komorze wtórnej kotła. W przypadku, gdy temperatura w komorze pierwotnej jest wyższa, krzywa zasilania zaczyna się wypłaszczać. Spowodowane jest to tym, że strumień ciepła wygenerowany podczas dopalania się pozostałości koksowej jest znacznie mniejszy, mimo wysokiej temperatury, niż strumień generowany przez dopalanie produktów zgazowania w komorze wtórnej.

Czujnik KW1 wskazuje na większości wykresów najniższe wartości temperatury, jednakże przebiegi przedstawiają się bardzo podobnie do pozostałych trzech punktów pomiarowych (KW2-KW4). Spowodowane jest to tym iż, czujnik KW1 znajdował się bardzo blisko ściany wewnętrznej komory wtórnej kotła, gdzie temperatura nie

przekraczała 100-150°C. Miało to ogromny wpływ na wskazanie znacznie niższych wartości temperatury w tym punkcie pomiarowym. W początkowej fazie, pierwsza minuta pomiaru, wartości temperatury w komorze wtórnej gwałtownie rosły. W tym czasie następowało bardzo szybkie uwalnianie produktów zgazowania paliwa oraz ich dopalanie w atmosferze powietrza wtórnego w komorze wtórnej kotła. W tym czasie również osiągano zazwyczaj najwyższe wartości temperatury. Następnie, temperatura w komorze wtórnej nieznacznie zmieniała się aż do połowy pomiaru. Od tego momentu temperatura w komorze wtórnej zaczynała spadać, a jednocześnie temperatura w komorze pierwotnej zaczynała rosnąć. Spowodowane jest to dopalaniem karbonizatu po procesie zgazowania. Potwierdzone zostało to również eksperymentalnie poprzez otwieranie drzwi kotła w różnych fazach spalania. W pierwszej fazie, zgazowanie paliwa, komora pierwotna wypełniona jest gęstym, szarym dymem, co świadczy o zgazowaniu paliwa w atmosferze ubogiej w tlen. Po otwarciu drzwi w fazie drugiej, wysokiej temperatury w komorze pierwotnej oraz spadającej temperaturze w komorze wtórnej, komora pierwotna wypełniona jest płomieniami oraz nie został zaobserwowany jak w przypadku pierwszym gęsty szary dym. Potwierdza to, że w tym czasie następuje dopalenie pozostałości po procesie zgazowania. W trzeciej fazie (spadająca temperatura w komorze pierwotnej oraz w komorze wtórnej kotła) następuje żarzenie się pozostałości palnej.

Powyższe badania pozwoliły na wyznaczenie momentu, w którym należy załadować kolejny balot słomy do komory spalania, aby praca całego układu była optymalna pod względem uzysku energii. Załadunek słomy może odbywać się w pełni automatycznie lub manualnie. W jednym i drugim przypadku moment włożenia balotu słomy do komory spalania jest taki sam. Wykorzystując informację z czujnika temperatury znajdującego się w komorze wtórnej kotła oraz temperaturę na czopuchu kotła można w prosty sposób określić koniec procesu spalania. Jeżeli przez pięć minut temperatura w komorze wtórnej i na czopuchu kotła będzie mniejsza niż 150°C proces spalania w kotle zakończył się. Wtedy można załadować kolejny balot słomy.

Literatura

[1] Główny Urząd Statystyczny, *Energia ze źródeł odnawialnych w 2016 roku*, Warszawa 2017

[2] Raport końcowy *Prognoza realizacji celu OZE 2020 dla Polski*, https://www.teraz-srodowisko.pl/media/pdf/aktualnosci/3273-progoza-realizacji-celu-oze-2020-dla-polski.pdf [dostęp: 12.06.2019]

[3] Raport Ministerstwa Ochrony Środowiska, *Strategia rozwoju OZE*, Warszawa 2000

[4] Główny Urząd Statystyczny, *Mały rocznik statystyczny Polski 2013*, Warszawa 2013

[5] Gradziuk P., *Biopaliwa*, Wydawnictwo Wieś Jutra, Warszawa 2002

[6] Madej A., *Bilans słomy w Polsce w latach 2010-2014 oraz prognoza do 2030 roku*, Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu, Vol. 18, Iss. 1 (2016), str. 163-168

[7] Gajewski R., *Potencjał rynkowy biomasy z przeznaczeniem na cele energetyczne*, Czysta Energia, Vol. 1 (2011), str. 22-24

[8] Harasim A., *Gospodarowanie słomą*, Wydawnictwo IUNG-PIB, Puławy 2011

[9] Ludwicka A., Grzybek A., *Bilans biomasy rolnej (słomy) na potrzeby energetyki*, Problemy Inżynierii Rolniczej, Vol. 2 (2010), str. 101-111
[10] Jarosz Z., *Potencjał techniczny słomy w Polsce i efekty środowiskowe jej alternatywnego wykorzystania*, Roczniki Naukowe Stowarzyszenia Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu, Vol. 18, Iss. 1 (2016), str. 84-89
[11] Grzybek A., *Wpływ wybranych roślin energetycznych na środowisko*, Problemy Inżynierii Rolniczej, Vol. 2 (2006), str. 81-88
[12] Goryl W., Filipowicz M., *Wykorzystanie biomasy stałej do produkcji energii w Polsce*, Monografia: Bezpieczeństwo energetyczne - rynki surowców i energii (ed. 2014): Energetyka w czasach politycznej niestabilności, str. 381-393
[13] Gradziuk P., *Potencjał słomy dla celów energetycznych w Polsce i na Pomorzu*, Opracowanie: Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Polskie Towarzystwo Biomasy
[14] Guła A., Goryl W., *Toward a more environmentally friendly use of biomass for energy purposes in Poland*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 23, Iss. 4 (2014), str. 1377-1380
[15] Guła A., Wajss P., Goryl W., *Is using biomass for power generation a good solution? The Polish case*, Przegląd Elektrotechniczny, Vol. 88, Iss. 5a (2012), str.198-203
[16] Grzybek A. *Analiza możliwości wykorzystania surowców rolnych na potrzeby produkcji bioapliw,* Problemy Inżynierii Rolniczej, Vol. 1 (2007), str. 163-170
[17] Grzybek A, *Słoma – wykorzystanie w energetyce cieplnej*, Wydawnictwo ITP, Falenty 2012
[18] Turowski P., Hartmann H., Ellner-Schuberth, F., *Influences on particle emissions from small wood furnaces*, Landtechnik, Vol. 64, Iss. 1, (2009), str. 27-29
[19] Tesfaldet G. et al., *Biomass drying for an integrated power plant: effective utilization of waste heat*, Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 33 (2014), str. 1555-1560
[20] Denisiuk W., *Słoma jako paliwo*, Inżynieria Rolnicza, Vol. 13, Iss. 1, (2009), str. 83-89

ANALYSIS OF FUEL COMBUSTION IN THE STRAW BOILER IN ORDER TO AUTOMATE ITS OPERATION

Poland as an agricultural country has a large surplus of straw that can be used for energy purposes. One of the possibilities of energy use of straw is to use it as fuel in the batch straw boilers. The design of batch straw boilers has evolved for several years, increasing fuel efficiency as well as dramatically reducing carbon monoxide emissions. Nowadays constructions have efficiency above 80% and carbon monoxide emissions below 1000ppm. A certain problem of using batch straw boilers is to know the time when the next straw bale should be manually loaded into the combustion chamber to obtain the optimal combustion process. The following measurements allowed to answer this question.

ROZDZIAŁ 4

WPŁYW SPOSOBU NAWIEWU POWIETRZA DO PALENISKA ORAZ STEROWANIA PRACĄ KOMINKA AKUMULACYJNEGO NA EMISJĘ TLENKU WĘGLA DO ATMOSFERY

Krzysztof Sornek[1,*], Mariusz Filipowicz[1], Kamila Rzepka[3]

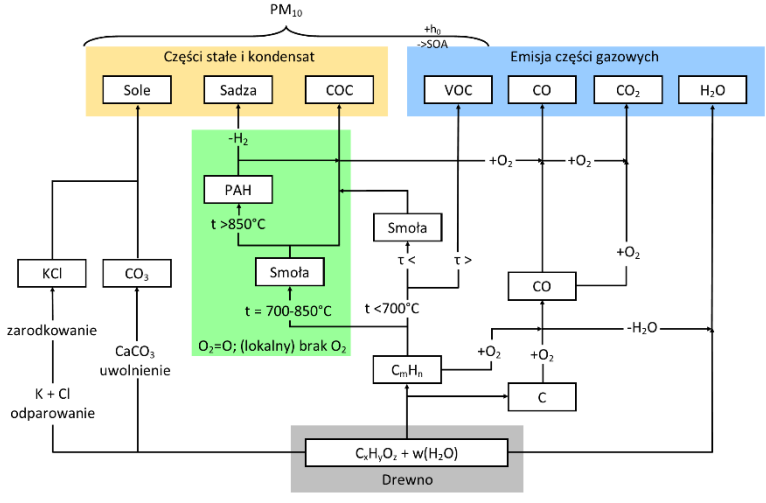
[1)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[3)] Instytut Zrównoważonej Energetyki, ul. E.W. Radzikowskiego 100B/43, 31-315 Kraków
*) krzysztof.sornek@agh.edu.pl, +48 12 617 34 28

W niniejszym rozdziale zostały omówione praktyczne aspekty związane z dostarczaniem powietrza do obszaru paleniska oraz sterowaniem pracą kominka akumulacyjnego na emisję tlenku węgla do atmosfery. Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano wstępną wersję automatycznego systemu sterowania, opartą na wykorzystaniu programowalnego sterownika logicznego PLC (umożliwiającego szybkie prototypowanie układów sterowania) oraz dwóch sygnałów pomiarowych do kontroli nastaw przepustnic powietrznych: stężenia tlenku węgla i tlenu w spalinach. Otrzymane wyniki pokazują, iż opracowanie i wdrożenie dedykowanego systemu sterowania skutkuje obniżeniem emisji tlenku węgla do atmosfery i może zapewnić spełnienie wymogów stawianych przez dyrektywę Ecodesign.

1. Wprowadzenie

Kominki akumulacyjne, stanowiące połączenie tradycyjnych kominków i pieców akumulacyjnych, zaliczane są do grupy ogrzewaczy pomieszczeń. Wymogi dotyczące tego typu urządzeń zostały zawarte w Dyrektywie 2009/125/WE (powszechnie znanej jako *Ecodesign* lub inaczej *Ekoprojekt*). Zgodnie z tą dyrektywą, w przypadku nowych kominków akumulacyjnych, wielkość emisji poszczególnych związków do atmosfery nie może przekraczać odpowiednio: 1500 mg/Nm^3 – w przypadku tlenku węgla (CO), 40 mg/Nm^3 - w przypadku pyłu (PM), 200 mg/Nm^3 – w przypadku tlenków azotu (NO_x) oraz 120 mg/Nm^3 – w przypadku związków organicznych (OGC). Ponadto, wymagana sezonowa efektywność energetyczna kominków powinna wynosić minimum 65%. Dla

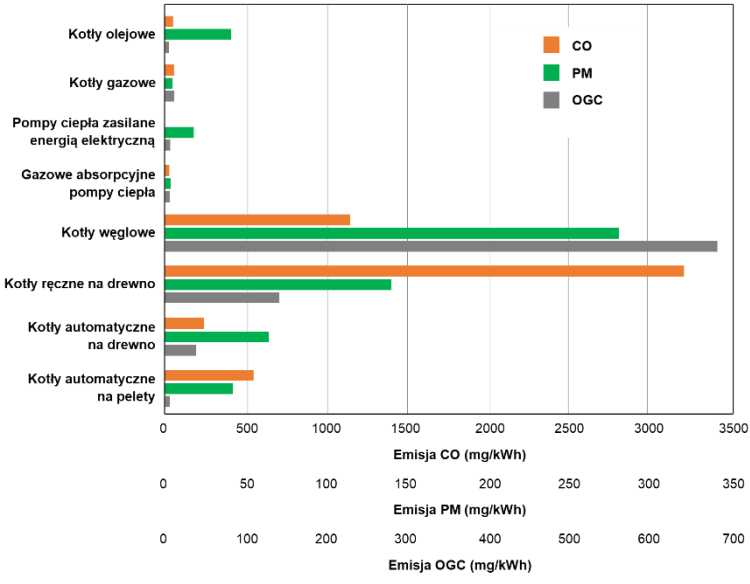
spełnienia wysokich wymagań dyrektywy Ecodesign, konieczne jest spełnienie kilku czynników, wśród których można wymienić: zapewnienie odpowiedniej geometrii paleniska, dopływu powietrza do obszaru paleniska oraz systemu sterowania pracą kominka, a także zastosowanie odpowiedniej jakości paliwa. Jest to szczególnie istotne w przypadku biomasy, podczas spalania której tworzenie się zanieczyszczeń ma dość skomplikowany charakter (rysunek 1).



***Rysunek 1**. Schemat powstawania zanieczyszczeń podczas spalania biomasy, sporządzony na podstawie [1]*

Powstawanie sadzy i skondensowanych związków organicznych (COC, z ang. *Condensable Organic Compounds*) wynika z niezupełnego spalania i jest w ogólności skorelowane z lokalnym brakiem tlenu. Spalanie tego typu występuje bardzo często w prostych, obsługiwanych ręcznie paleniskach. Może też występować w paleniskach automatycznych podczas rozruchu lub w przypadku niewłaściwej pracy układu regulacji. Ponadto, istnieje wspólna droga tworzenia się tlenku węgla i lotnych związków organicznych (VOC, z ang. *Volatile Organic Compounds*) – widoczny jest tutaj wyraźny wpływ temperatury spalania.

W przypadku dobrego wymieszania gazów z odgazowania paliwa i powietrza można osiągnąć bardzo niskie emisje (np. CO < 50 mg/m^3 czy C_xH_y < 5 mg/m^3 przy 11% O_2). Prowadzenie dokładnej kontroli procesu spalania wymaga jednak stosowania sond CO i/lub sond lambda sprzężonych z odpowiednim sterownikiem [2]. W związku z tym następuje rozwój systemów tzw. sterowników adaptacyjnych z odpowiednimi sondami. Typowe wartości emisji tlenku węgla, pyłów i gazowych związków organicznych z różnego typu urządzeń grzewczych zostały przedstawione na rysunku 2.



***Rysunek 2**. Poglądowe przedstawienie wybranych emisji z wybranych urządzeń grzewczych w mg na 1 kWh wytwarzanego ciepła (na podstawie [3])*

Różnica pomiędzy poszczególnymi urządzeniami i paliwami jest znacząca. W przypadku biomasy emisje bardzo silnie zależą od formy paliwa i automatyzacji procesu spalania, zmieniając się kilku- lub nawet kilkunastokrotnie. W przypadku starszych urządzeń (tj. sprzed 2010 roku) różnice mogą być nawet ponad 100-krotne, zwłaszcza dla spalania dużych ilości zawilgoconego drewna z niewystarczającym doprowadzeniem powietrza.

Do możliwych działań w zakresie poprawy parametrów pracy istniejących oraz projektowanych urządzeń grzewczych można zaliczyć m.in. optymalizację geometrii palenisk i sposobu dostarczania powietrza, poprawę parametrów stosowanych paliw czy też optymalizację procesu spalania przez opracowanie dedykowanego układu sterowania.

Pomiary emisji CO

Pomiary emisji tlenku węgla, pyłu i innych zanieczyszczeń generowanych przez urządzenia grzewcze opalane biomasą są przedmiotem szeregu badań naukowych [4,5]. Badania te obejmują szereg różnych urządzeń i instalacji, w tym m.in. kominki i piece akumulacyjne. Porównując parametry pracy tych dwóch rodzajów urządzeń wykazano, że spalanie drewna w kominku wiąże się z niższą temperaturą spalin, wyższą prędkością ich przepływu oraz wyższą emisją tlenku węgla i pyłów do atmosfery w porównaniu do spalania drewna w piecu [6]. Z kolei, poddając badaniu różne rodzaje paliw dowiedziono, że stosowanie brykietu (w tym brykietu innego niż drzewny, np. brykietu ze słomy), nie jest równoznaczne z obniżeniem efektywności pracy urządzeń i zwiększeniem emisji tlenku węgla, tlenków azotu (NO_x) czy dwutlenku siarki

(SO_2) do atmosfery [7]. Również spalanie peletów powoduje emisję zanieczyszczeń na poziomie zbliżonym do emisji występującej w przypadku nowych konstrukcji pieców opalanych drewnem [8].

Jednym z problemów do rozwiązania w przypadku urządzeń grzewczych opalanych biomasą (w tym kominków, pieców i kominków akumulacyjnych) jest wysoka emisja tlenku węgla w fazie rozpalania paliwa, która jest 3-4 razy wyższa niż podczas fazy właściwego spalania [9]. Z uwagi na wagę tego problemu opracowywane są modele matematyczne, przeznaczone do wykorzystania na potrzeby optymalizacji bryły geometrycznej palenisk oraz dedykowanych systemów sterowania. Wyniki badań przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii pokazują, że stosowanie odpowiednich systemów sterowania do kontroli pracy domowych urządzeń grzewczych pozwala na uzyskanie do 20% oszczędności w zużyciu paliwa, ograniczenie emisji szkodliwych związków do atmosfery, a także znacznie poprawia komfort cieplny pomieszczeń [10].

Jedną z możliwości poprawy parametrów pracy kominka akumulacyjnego jest wdrożenie systemu sterowania opartego na wykorzystaniu dwóch strumieni powietrza nawiewanych do obszaru paleniska (pierwotnego i wtórnego). Przykładowe rozwiązanie tego typu (przedstawione w [11]) zakłada wykorzystanie sygnałów z dwóch czujników mierzących zawartość tlenu oraz tlenku węgla (CO) i węglowodorów (HC) w spalinach przy dodatkowym uwzględnieniu temperatury spalania. Wykorzystanie tego typu czujników umożliwiło redukcję emisji CO/HC do poziomu 50% (w przypadku urządzeń centralnego ogrzewania) i 15% (w przypadku pieców kaflowych) w stosunku do emisji mierzonej przy pracy urządzeń ze standardowym sterownikiem producenta. W tym przypadku nastawa przepustnicy powietrza pierwotnego regulowana była na podstawie pomiaru temperatury spalania i koncentracji tlenu w spalinach, a nastawa przepustnicy powietrza wtórnego – na podstawie temperatury spalania oraz koncentracji CO/HC w spalinach.

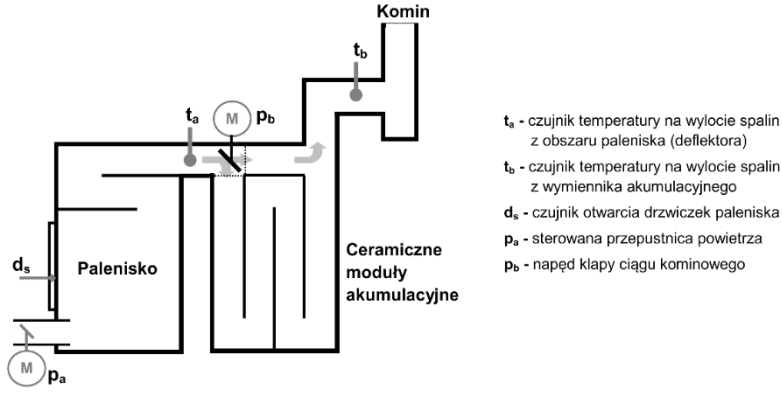
2. Sterowanie pracą kominków akumulacyjnych

Wielkość emisji tlenku węgla z kominka akumulacyjnego jest uzależniona przede wszystkim od konstrukcji paleniska, przebiegu procesu spalania (tj. sposobu sterowania pracą urządzenia) oraz rodzaju spalanego paliwa. Regulacja pracy kominka akumulacyjnego odbywa się najczęściej za pomocą jednej lub dwóch przepustnic doprowadzających powietrze pierwotne i wtórne do obszaru paleniska. W prostych układach przepustnice sterowane są w sposób ręczny, a w bardziej zaawansowanych rozwiązaniach - za pomocą serwomechanizmów kontrolowanych przez optymalizatory spalania. Sygnałem sterującym jest z reguły temperatura spalin mierzona na wylocie spalin z obszaru deflektora. Część sterowników posiada ponadto możliwość obsługi napędu klapy kominowej (która otwierana jest w fazie rozpalania oraz ew. wygaszania wsadu i umożliwia zwiększenie ciągu kominowego przez ominięcie obiegu wymiennika akumulacyjnego), a także możliwość przyłączenia czujnika otwarcia drzwiczek, czujnika mierzącego stężenie dwutlenku węgla (CO_2) w pomieszczeniu czy też innych

elementów pomiarowych. Dodatkowo, w kominkach z płaszczem wodnym stosuje się sterowniki, które posiadają opcję sterowania pracą pomp obiegowych [12].

2.1. Podstawowe aspekty pracy optymalizatora spalania

Standardowy optymalizator spalania działa na bardzo prostej zasadzie - układ ten kontroluje proces spalania i utrzymania fazy żaru za pomocą zmiennych nastaw przepustnicy powietrza. Przez obniżenie krzywej spalania w fazie wzrostu temperatury oraz podniesienie krzywej spalania w chwili spadku temperatury, optymalizator wydłuża czas trwania procesu palenia. Typowy układ pracy kominka akumulacyjnego z optymalizatorem spania został pokazany na rysunku 3.



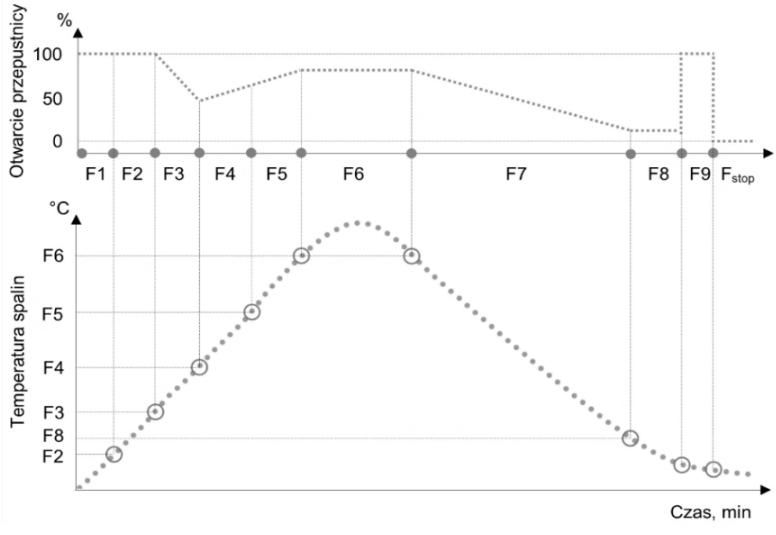
***Rysunek 3**. Podstawowy układ pracy kominka akumulacyjnego z optymalizatorem spalania*

Optymalizator spalania kontroluje stopień otwarcia przepustnicy na podstawie temperatury spalin (mierzonej na wylocie spalin z obszaru deflektora i wymiennika akumulacyjnego) oraz realizację wewnętrznego algorytmu sterowania. Przykładowy algorytm sterowania zawiera podział procesu spalania na kilka faz:

- **F_{stop}** - faza spoczynkowa, przepustnica całkowicie zamknięta,
- **F0** - faza przejściowa po włączeniu zasilania przy zamkniętych drzwiczkach, przepustnica otwarta (w zależności od aktualnej temperatury spalin następuje przejście do fazy spoczynkowej lub fazy spalania),
- **F1** - faza startu następująca po załadowaniu i zapaleniu paliwa oraz zamknięciu drzwiczek, przepustnica całkowicie otwarta,
- **F2** - faza rozpalania; po osiągnięciu temperatury granicznej (np. 200°C) następuje przejście do kolejnego etapu procesu spalania, przepustnica całkowicie otwarta,
- **F3**, **F4**, **F5** - fazy wzrostu temperatury; przepustnica jest ustawiana w zależności od wartości mierzonej temperatury, zgodnie z teoretyczną krzywą spalania,
- **F6** - faza spalania (temperatura >700°C); oczekiwanie na osiągnięcie maksymalnej temperatury spalania,

- **F7** - faza obniżania temperatury (przejście do tej fazy następuje przy spadku temperatury o 100 K w stosunku do maksymalnej temperatury mierzonej w fazie F6), przepustnica jest stopniowo przymykana,
- **F8** - faza żaru (temperatura rozpoczęcia fazy żaru jest uzależniona od tego, w której fazie osiągnięta została najwyższa temperatura procesu), sygnalizacja konieczności uzupełnienia paliwa,
- **F9** - faza usuwania gazów spalinowych, następuje pełne otwarcie przepustnicy, a po 1 minucie jej zamknięcie i przejście do fazy spoczynkowej (F_{stop}).

Przykładowa krzywa spalania, z zaznaczeniem poszczególnych faz spalania, została pokazana na rysunku 4.



***Rysunek 4**. Teoretyczna krzywa spalania z zaznaczeniem faz spalania*

2.2. System kontrolno-pomiarowy z dwoma przepustnicami powietrza

Rozwinięciem bazowego systemu sterowania pracą kominka akumulacyjnego jest wprowadzenie dodatkowego strumienia powietrza nawiewanego do obszaru paleniska (tzw. powietrza wtórnego). Wiąże się to z zastosowaniem dwóch kanałów dolotowych powietrza (lub jednego kanału podzielonego na dwie części) z dwoma niezależnie od siebie sterowanymi przepustnicami. Pierwotny strumień powietrza najczęściej nawiewany jest do obszaru paleniska za pomocą szczeliny umiejscowionej nad drzwiczkami, wtórny strumień powietrza natomiast może być doprowadzony spod drzwiczek lub z tylnej części paleniska i skierowany bezpośrednio na czoło płomienia. Dostarczenie dodatkowego strumienia powietrza wpływa korzystnie na proces spalania, powodując lepsze dopalenie paliwa oraz mniejszą emisję tlenku węgla do atmosfery. Sterowanie pracą układu dwóch przepustnic jest realizowane za pomocą specjalnie przystosowanego optymalizatora spalania.

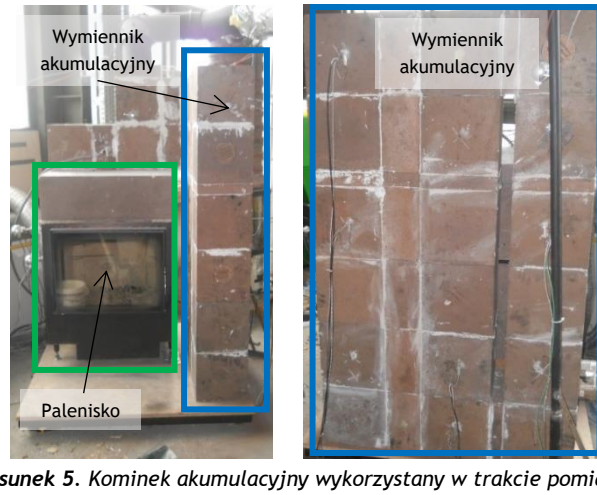
2.3. Dalsze możliwości rozwoju układu kontrolno-pomiarowego

Kolejnym etapem rozwoju systemu sterowania pracą kominka akumulacyjnego jest zapewnienie możliwości pomiaru stężenia tlenku węgla i/lub tlenu w spalinach, temperatury powierzchni wymiennika akumulacyjnego czy regulacji pogodowej. Aby było możliwe wprowadzenie nowych funkcjonalności, konieczne jest opracowanie nowego algorytmu sterowania. Algorytm taki może dawać także możliwość wyboru trybu pracy, w tym definiowania rodzaju i ilości spalanego drewna, a także żądanej funkcji celu (np. maksymalizacji uzysku ciepła lub minimalizacji zużycia paliwa, przy jednoczesnym zapewnieniu niskiej emisji tlenku węgla i innych zanieczyszczeń do atmosfery).

3. Stanowisko pomiarowe

Na potrzeby przetestowania wpływu sposobu nawiewu powietrza do obszaru paleniska oraz wpływu sterowania pracą kominka akumulacyjnego na emisję tlenku węgla do atmosfery stworzone zostało dedykowane stanowisko pomiarowe. Stanowisko to zostało wyposażone w zaawansowany system kontrolno-pomiarowy z modułowym sterownikiem PLC obsługującym sygnały wejściowe z czujników temperatury, termoanemometrów oraz analizatora spalin, a także sygnały wyjściowe sterujące pracą serwomechanizmów przepustnic powietrznych [13].

Badany kominek akumulacyjny złożony składał się z paleniska o masie 550 kg i wymiennika akumulacyjnego o masie 1050 kg. Budowa wymiennika akumulacyjnego zapewniała meandrowy przepływ spalin. Widok przedniej i bocznej części konstrukcji badanego kominka pokazany został na rysunku 5.



***Rysunek 5**. Kominek akumulacyjny wykorzystany w trakcie pomiarów*

W badanym kominku zmodyfikowano system podawania powietrza w taki sposób, aby było możliwe jego nawiewanie za pomocą trzech niezależnych szczelin

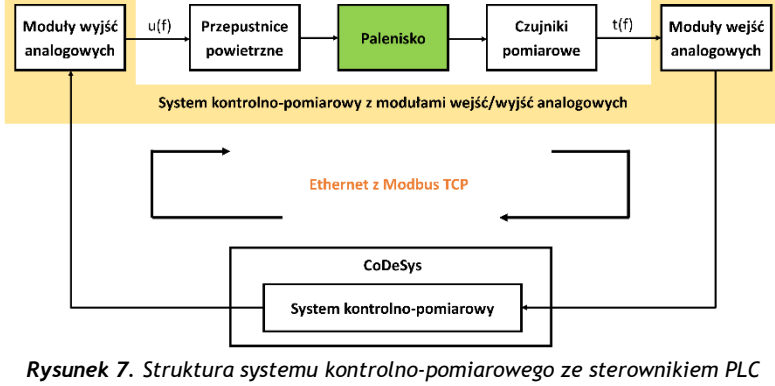
powietrznych, połączonych z kanałami powietrznymi wyposażonymi w indywidualnie sterowane przepustnice. Lokalizacja wlotów powietrza do obszaru paleniska została pokazana na rysunku 6.

***Rysunek 6**. Kierunki wlotu strumienia powietrza do obszaru paleniska*

Zaproponowana struktura systemu kontrolno-pomiarowego ze sterownikiem PLC (współpracującym z oprogramowaniem CoDeSys) pozwalała na szybkie prototypowanie kolejnych wersji algorytmów sterowania. Kolejne wersje algorytmów uruchamiane były z poziomu komputera (pełniącego funkcję programatora), obsługującego dane pomiarowe oraz sygnały sterujące transferowane za pomocą interfejsu Ethernet. Finalna, doświadczalnie zweryfikowana wersja regulatora została implementowana w pamięci wewnętrznej sterownika PLC. Na tym etapie komputer był wykorzystywany jedynie do pozyskiwania i przechowywania danych pomiarowych oraz dostrajania parametrów regulatora (rysunek 7).

Testowo-graficzne środowisko CoDeSys pozwalało m.in. na:

- szybkie zmiany struktury i parametrów regulatora,
- symulacje pracy regulatora, np. zastosowanie modeli całych układów lub ich fragmentów,
- prowadzenie eksperymentów laboratoryjnych w czasie rzeczywistym,
- korzystanie z gotowych modułów przeznaczonych do obsługi regulatorów, protokołów komunikacyjnych (np. Modbus),
- wprowadzenie wizualizacji danych pomiarowych itp.



***Rysunek 7**. Struktura systemu kontrolno-pomiarowego ze sterownikiem PLC*

Do modułów wejść analogowych sterownika PLC podłączone zostały sygnały z czujników temperatury umieszczonych wewnątrz paleniska, wewnątrz wymiennika akumulacyjnego, a także na jego powierzchni zewnętrznej, sygnały z przetworników prędkości powietrza oraz sygnały z sensorów stężenia wybranych gazów w spalinach - *t(f)*. Sygnały sterujące stopniem otwarcia przepustnic - *u(f)* były z kolei przekazywane do urządzeń z wykorzystaniem modułów wyjść analogowych sterownika PLC.

4. Wyniki badań

Opisane w dalszej części rozdziału wyniki prac pomiarowych obejmują wyniki porównania emisji tlenku węgla podczas:

- spalania drewna kawałkowego o różnej wilgotności i stopniu rozdrobnienia,
- spalania drewna w przypadku różnego sposobu nawiewania powietrza do obszaru paleniska,
- spalania brykietu drzewnego z zastosowaniem dedykowanego systemu sterowania.

4.1. Wpływ parametrów paliwa na emisję tlenku węgla do atmosfery

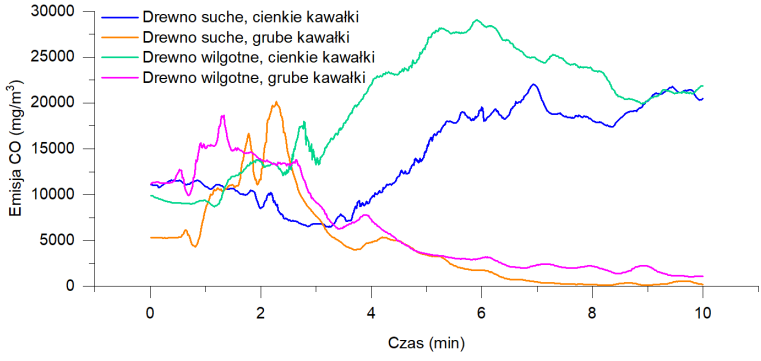
W pierwszej części badań zostało dokonane porównanie emisji tlenku węgla w czasie spalania drewna kawałkowego o różnej grubości i wilgotności (parametry drewna zostały podane w tabeli 1). Sterowanie pracą kominka odbywało się w tym przypadku z wykorzystaniem typowego optymalizatora spalania sprzężonego z jedną przepustnicą powietrza regulującą napływ powietrza od góry (układ dostarczany fabrycznie przez producenta).

***Tabela 1**. Podstawowe parametry drewna wykorzystanego podczas testów*

	Drewno suche, cienkie	Drewno suche, grube	Drewno wilgotne, cienkie	Drewno wilgotne, grube
Rodzaj drewna	bukowe	bukowe	bukowe	bukowe
Masa wsadu, kg	12	12	12	12
Średnica pojedynczej szczapy drewna, cm	< 10	10-30	< 10	10-20
Wilgotność paliwa, %	10-11	10-11	19-20	19-20
Orientacyjna wartość opałowa, MJ/kg	15,5	15,5	14,4	14,4

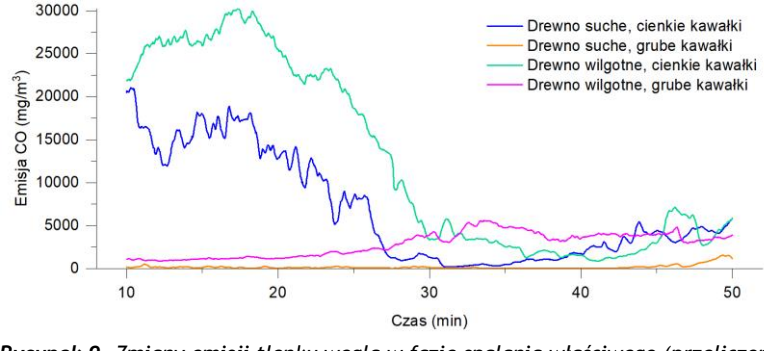
Analiza procesu spalania została podzielona na trzy zasadnicze części: fazę wstępną (rozpalanie), fazę zasadniczego spalania i fazę dopalania. W fazie rozpalania (tj. od momentu podłożenia ognia do ok. 10 minuty procesu) zauważalne były wyraźne różnice w emisji CO w zależności od parametrów spalanego drewna (rysunek 8). Znacznie większy wpływ na emisję tlenku węgla miała grubość spalanych kawałków drewna niż jego wilgotność. było to spowodowane ograniczonym dostępem powietrza do złoża paliwa w przypadku spalania cienkich kawałków drewna. W rezultacie,

w przypadku spalania grubych kawałków drewna, emisja CO w fazie rozpalania nie przekraczała 18 750 mg/m^3 (poziom ten notowany był w czasie pierwszych trzech minut procesu spalania). Następnie, między 3. a 10. minutą procesu, emisja tlenku węgla ustabilizowała się na poziomie 1 850 - 2 500 mg/m^3 (dla suchego, grubego drewna) i 2 500 - 3 150 mg/m^3 (dla mokrego, grubego drewna). Kilkukrotnie wyższe wartości emisji CO zanotowane zostały przy spalaniu cienkich kawałków drewna.



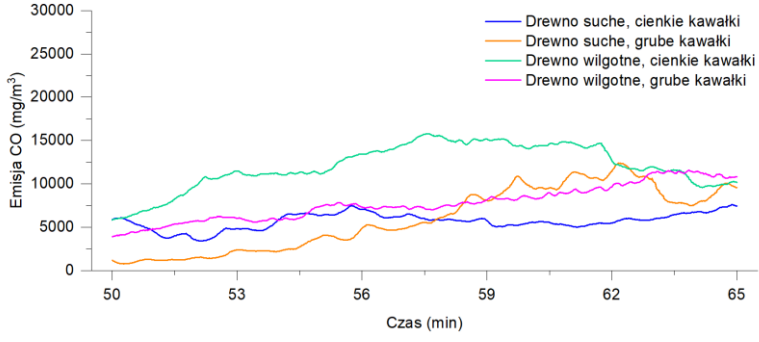
***Rysunek 8**. Zmiany emisji tlenku węgla w fazie rozpalania paliwa (przeliczone na zawartość tlenu równą 13%)*

Podobnie jak w fazie rozpalania, również w fazie spalania właściwego (tj. między 10. a 50. minutą procesu), najwyższą emisję CO zaobserwowano w przypadku spalania cienkich kawałków drewna wilgotnego – w 17. minucie osiągnęła ona wartość maksymalną równą 31 250 mg/m^3. W 30. minucie procesu spalania emisje tlenku węgla spadły poniżej 1 250 mg/m^3 (w przypadku drewna suchego) oraz 3 750 mg/m^3 (w przypadku drewna mokrego), by później ponownie wzrosnąć (rysunek 9). Od tego momentu wielkość kawałków drewna nie miała już tak przeważającego wpływu na rejestrowane wartości emisji tlenku węgla, jak wcześniej. Począwszy od 40. minuty procesu spalania emisje CO zaczęły wzrastać wskutek dopalania się paliwa w palenisku (była to końcowa część fazy spalania właściwego).



***Rysunek 9**. Zmiany emisji tlenku węgla w fazie spalania właściwego (przeliczone na zawartość tlenu równą 13%)*

Ostatnie 15 minut analizowanego procesu (odpowiadające okresowi od 50. do 65. minuty) stanowiło fazę dopalania paliwa. W tej części emisja CO ponownie wzrosła i osiągnęła poziom od ok. 5 000 mg/m^3 (dla suchego, cienkiego drewna) do 7 500 – 8 750 mg/m^3 dla pozostałych rodzajów drewna. Najwyższy poziom emisji CO zaobserwowany został pomiędzy 50. a 62. minutą w przypadku spalania cienkich kawałków drewna wilgotnego. Pomimo faktu, że w przypadku spalania grubych kawałków drewna suchego emisja CO była stosunkowo wysoka w końcowej części fazy dopalania, jej średnia wartość w czasie trwania całej fazy dopalania była niska. Emisje tlenku węgla w fazie dopalania pokazane zostały na rysunku 10.



***Rysunek 10**. Zmiany emisji tlenku węgla w fazie dopalania paliwa (przeliczone na zawartość tlenu równą 13%)*

Biorąc pod uwagę cały proces spalania (fazę rozpalania, spalania właściwego i dopalania) najniższa średnia wartość emisji tlenku węgla do atmosfery została zanotowana w przypadku spalania dużych kawałków drewna suchego (~ 2 190 mg/m^3), a najwyższa – przy spalaniu cienkich kawałków drewna wilgotnego (~ 13 520 mg/m^3). Tak wysoka wartość emisji CO w przypadku drewna wilgotnego spowodowana była m.in. faktem, że z paliwa musiała najpierw zostać odparowana wilgoć zanim rozpoczął się faktyczny proces jego spalania. W przypadku spalania drewna o średnicy 10-20 cm dostęp powietrza do złoża paliwa był łatwiejszy, co skutkowało lepszym dopaleniem się tlenku węgla. Średnie i maksymalne wartości emisji CO w czasie całego procesu spalania oraz średnie wartości emisji CO określone dla fazy spalania właściwego zostały przedstawione w tabeli 2.

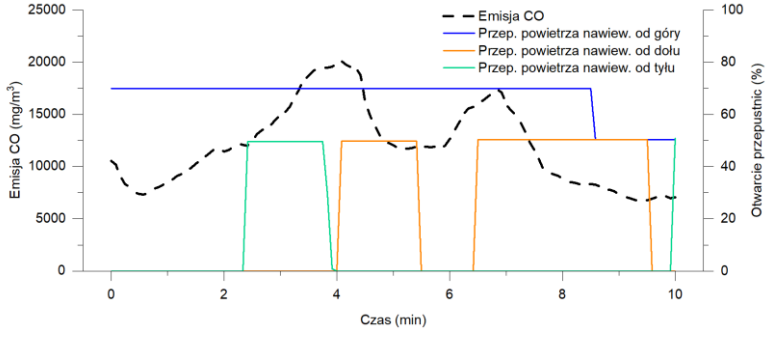
Jak można zauważyć, najniższa średnia wartość emisji CO (~ 310 mg/m^3) została zarejestrowana w czasie fazy spalania właściwego w przypadku spalania grubych kawałków drewna suchego. Tak niska wartość spełnia wymogi dyrektywy Ecodesign. Z drugiej strony średnia wartość emisji CO podczas całego procesu spalania była wciąż zbyt wysoka. Dla osiągnięcia odpowiednio niskiej wartości emisji tlenku węgla podczas całego procesu spalania konieczne jest więc zwiększenie efektywności spalania w fazie rozpalania. Można to osiągnąć poprzez wprowadzenie modyfikacji geometrii paleniska (np. zmieniając wymiary i kształt komory spalania lub wprowadzając dodatkowe wloty powietrza), a także poprzez opracowanie nowego, dedykowanego systemu sterowania.

Tabela 2. Średnie i maksymalne wartości emisji CO mierzone podczas procesu spalania (przeliczone na zawartość tlenu równą 13%)

	Drewno suche, cienkie	Drewno suche, grube	Drewno wilgotne, cienkie	Drewno wilgotne, grube
Średnia emisja CO podczas całego procesu spalania, mg/m^3	~ 7 720	~ 2 190	~ 13 520	~ 4 500
Średnia emisja CO podczas fazy spalania właściwego, mg/m^3	~ 6 800	~ 310	~ 12 510	~ 2 820
Maksymalna emisja CO podczas całego procesu spalania, mg/m^3	~ 22 050	~ 20 150	~ 30 290	~ 18 660

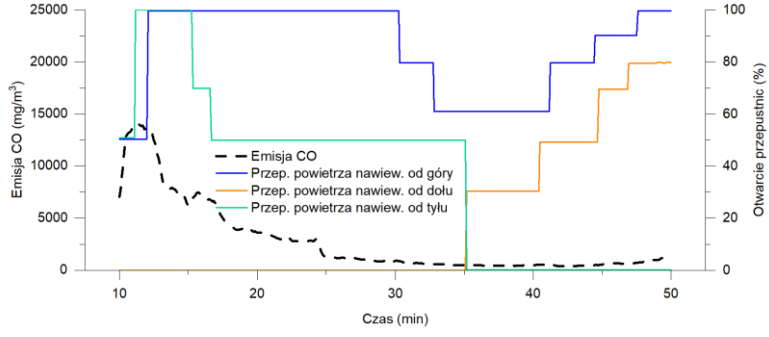
4.2. Wpływ zastosowania dodatkowego dopływu powietrza do obszaru paleniska na emisję tlenku węgla do atmosfery

Zastosowanie typowego układu sterowania z regulatorem kontrolującym dopływ powietrza przez jedną szczelinę powietrzną (zlokalizowaną z reguły nad drzwiczkami) jest niewystarczające. Dlatego też w badanym kominku akumulacyjnym wprowadzone zostały dodatkowe wloty powietrza do obszaru paleniska, które zlokalizowano pod drzwiczkami (podłużna szczelina powietrzna) oraz w tylnych narożach paleniska (układ małych prostokątnych otworów na całej wysokości paleniska). Dodatkowe szczeliny powietrzne zostały skierowane w kierunku złoża paliwa. Wpływ zastosowania dodatkowych wlotów powietrza na emisję tlenku węgla do atmosfery został pokazany na rysunku 11. Podczas opisywanego procesu wsad paliwa stanowiło 12 kg grubych kawałków drewna o wilgotności poniżej 15%. Proces spalania rozpoczęto we wstępnie rozgrzanym palenisku. Doprowadzenie powietrza ze szczeliny umiejscowionej pod szybą pozwoliło na obniżenie emisji tlenku węgla w fazie rozpalania. Z kolei dopływ powietrza z tylnego wlotu nie miał znaczącego wpływu na poprawę emisji CO.



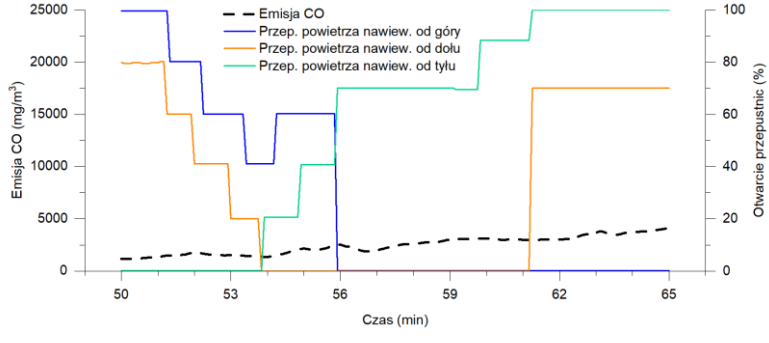
Rysunek 11. *Zmiany emisji tlenku węgla w fazie rozpalania (przeliczone na 13% zawartości tlenu) w przypadku zastosowania dodatkowych wlotów powietrza*

W przeciwieństwie do fazy rozpalania, w fazie spalania właściwego dopływ powietrza z tylnych otworów miał pozytywny wpływ na obniżenie poziomu emisji CO. Pomiędzy 10. a 35. minutą procesu spalania stężenie tlenku węgla w spalinach spadło z poziomu 12 500 mg/m^3 do wartości poniżej 620 mg/m^3. Po 35. minutach procesu, gdy złoże paliwa uległo częściowemu wypaleniu, ponownie wykorzystano dopływ powietrza ze szczeliny zlokalizowanej pod drzwiczkami. Stopień otwarcia przepustnicy dolnego powietrza ustawiono w tym czasie na 30%, a przepustnicy powietrza górnego - na 60%. Po 40. minucie procesu spalania przepustnice powietrza nawiewanego od góry i od dołu zostały stopniowo otwarte do 100% (rysunek 12).



***Rysunek 12**. Zmiany emisji tlenku węgla w fazie spalania właściwego (przeliczone na 13% zawartości tlenu) w przypadku zastosowania dodatkowych wlotów powietrza*

Dzięki zastosowaniu dodatkowych wlotów powietrza, również w fazie dopalania zarejestrowane zostały niższe wartości emisji tlenku węgla w porównaniu do typowego układu z jedną przepustnicą powietrzną. Jak zostało pokazane na rysunku 13, maksymalna wartość emisji CO nie przekroczyła w tym przypadku 3 150 mg/m^3.



***Rysunek 13**. Zmiany emisji tlenku węgla w fazie dopalania (przeliczone na 13% zawartości tlenu) w przypadku zastosowania dodatkowych wlotów powietrza*

Porównując parametry pracy typowego kominka akumulacyjnego z jedną szczeliną powietrzną ze zmodyfikowanym układem wyposażonym w trzy niezależne wloty powietrza, zaobserwowana została znacząca różnica w emisji tlenku węgla do atmosfery. Dzięki zastosowaniu nawiewu powietrza od dołu możliwe było

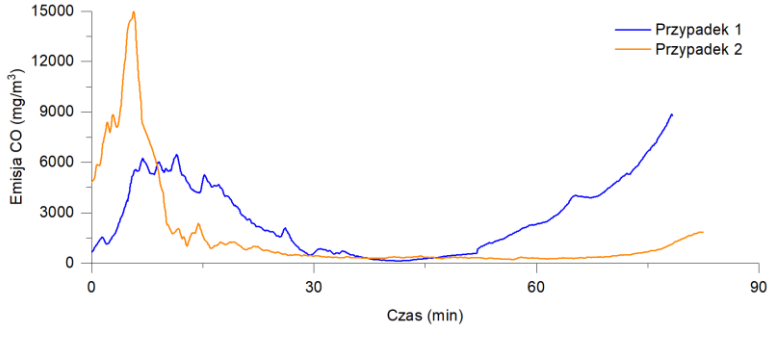
zmniejszenie emisji CO w fazie rozpalania, natomiast dzięki zastosowaniu nawiewu powietrza od tyłu - zapewnienie niższej emisji CO w fazie spalania właściwego.

4.3. Wpływ sposobu kontroli pracy kominka na emisję tlenku węgla do atmosfery

Na podstawie dotychczas otrzymanych wyników została opracowana wstępna wersja regulatora. Jego podstawowym założeniem było zastosowanie dwóch sygnałów pomiarowych do kontroli procesu spalania: zawartości tlenu w spalinach oraz emisji tlenku węgla. Sygnały te zostały połączone z sygnałami sterującymi pracą przepustnic powietrzna nawiewanego od góry i od tyłu w dedykowanym programie stworzonym w oprogramowania CoDeSys i zaimplementowanym w sterowniku PLC. Przepustnica powietrza nawiewanego od dołu była kontrolowana niezależnie – wykorzystywano ją w fazie rozpalania i dopalania paliwa. W toku prac badawczych przeanalizowane zostały dwa przypadki:

- przypadek 1: sygnał CO był skorelowany z działaniem przepustnicy powietrza nawiewanego od góry, a sygnał O_2 – z działaniem przepustnicy powietrza nawiewanego od tyłu,
- przypadek 2: sygnał CO był skorelowany z działaniem przepustnicy powietrza nawiewanego od tyłu, a sygnał O_2 – z działaniem przepustnicy powietrza nawiewanego od góry.

Przepustnice otwierały się i zamykały stopniowo (zgodnie z krokami czasowymi zdefiniowanymi w programie sterującym) w zależności od aktualnie mierzonych zawartości O_2 i CO w spalinach oraz wstępnie zdefiniowanych wartości granicznych. Jako paliwo został wykorzystany w tym przypadku brykiet drzewny (bukowy) w kształcie walca o średnicy 8 cm i długości 10 cm. Średnia zawartość wilgoci w paliwie była równa 10%, a wartość opałowa brykietu wynosiła ok. 18,5 MJ/kg. W ramach kolejnych części badań spalono każdorazowo 10 kg brykietów. Zmiany emisji CO podczas procesu spalania przedstawiono na rysunku 14.



***Rysunek 14**. Zmiany emisji tlenku węgla (przeliczone na 13% zawartości tlenu) w przypadku zastosowania wstępnej wersji dedykowanego układu sterowania pracą kominka*

Jak zostało pokazane na rysunku 14, spalanie brykietów w kominku wyposażonym w dedykowany układ sterowania pozwoliło osiągnąć spadek emisji CO

w początkowej fazie procesu spalania. W czasie pierwszych 10 minut procesu spalania średnia emisja CO była niższa niż 3 750 mg/m^3 (przypadek 1). Z drugiej strony w fazie spalania właściwego i fazie dopalania emisja CO utrzymywała się na dość wysokim poziomie. W przypadku drugiego podejścia (przypadek 2) zaobserwowano wyraźnie niższą emisję CO w fazie spalania właściwego i dopalania. Średnie i maksymalne wartości emisji CO podczas całego procesu spalania oraz średnie wartości emisji CO podczas fazy spalania właściwego zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Średnie i maksymalne wartości emisji CO mierzone podczas procesu spalania (przeliczone na zawartość tlenu równą 13%)

	Przypadek 1	Przypadek 2
Średnia emisja CO podczas całego procesu spalania, mg/m^3	~ 2 670	~ 1 460
Średnia emisja CO podczas fazy spalania właściwego, mg/m^3	~ 2 410	~ 570
Maksymalna emisja CO podczas całego procesu spalania, mg/m^3	~ 6 570	~ 15 010

Podobnie jak we wcześniej badanych konfiguracjach kominka akumulacyjnego, również w tym przypadku na średnią wartość emisji CO mierzoną w czasie całego procesu spalania silnie wpływa wartość emisji rejestrowana w fazie rozpalania. Z drugiej strony – w tej części badań poziom emisji CO w fazie rozpalania jest znacznie niższy, co jest związane z wykorzystaniem dedykowanego algorytmu sterowania i dodatkowego wlotu powietrza od dołu. W efekcie, średnia emisja tlenku węgla do atmosfery w przypadku 2 wyniosła ~ 1 460 mg/m^3, co pozwoliło spełnić wymogi dyrektywy Ecodesign.

5. Wnioski

Przedstawione wyniki badań są bardzo obiecujące. Wprowadzenie modyfikacji do istniejącej konfiguracji kominka akumulacyjnego pozwoliło znacząco obniżyć emisję tlenku węgla do atmosfery. Było to możliwe m.in. dzięki zapewnieniu odpowiedniej ilości powietrza dostarczanego do obszaru paleniska, skutkującej lepszym dopaleniem CO. Ponadto, bardzo istotne było zapewnienie właściwego rozdziału powietrza w fazie rozpalania (gdy zastosowano dopływ powietrza z wlotu znajdującego się pod drzwiczkami) oraz w fazie spalania właściwego (gdy zastosowano dopływ powietrza z wlotów usytuowanych w tylnej części paleniska).

Średnia wartość emisji CO zmierzona w układzie z dodatkowymi szczelinami powietrznymi oraz wstępną wersją dedykowanego sterownika wyniosła (po przeliczeniu na mg/m^3) ~ 1 460 mg/m^3, podczas gdy najniższa wartość uzyskana w typowym układzie była równa ~ 2 190 mg/m^3. Z drugiej strony, biorąc pod uwagę fakt, że czas trwania analizowanych procesów spalania wynosił ok. 65 minut, ale ciepło zgromadzone w wymienniku akumulacyjnym było oddawane do pomieszczenia przez kolejnych 6-7 godzin, średnia wartość emisji CO w całym czasie ogrzewania

pomieszczenia (tj. ok. 8 godzin) była niższa niż 200 mg/m^3. Obliczona w taki sposób wartość emisji tlenku węgla spełnia w sposób zdecydowany wymogi dyrektywy Ecodesign.

Dalsze badania powinny skupić się przede wszystkim na rozwoju opracowanego sterownika oraz na poprawie działania kominka akumulacyjnego w początkowej fazie procesu spalania. Redukcja emisji tlenku węgla w tej fazie pozwoliłaby osiągnąć całkowitą emisję CO na poziomie nie większym niż 1 000 mg/m^3 w całym procesie spalania. Z drugiej strony niezbędne jest opracowanie niedrogich sensorów CO lub zastąpienie sygnału CO innym sygnałem sterującym (koszt układów do pomiaru stężenia tlenku węgla w spalinach jest aktualnie stosunkowo duży). Dodatkowo, konieczne jest przeanalizowanie możliwości wprowadzenia dalszych zmian konstrukcyjnych obszaru paleniska, które powinny zapewnić jeszcze lepszy dopływ powietrza do złoża paliwa.

Praca wykonana została w ramach działalności statutowej Katedry Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego (Wydział Energetyki i Paliw, AGH w Krakowie) we współpracy z Instytutem Zrównoważonej Energetyki.

Literatura

[1] T. Nussbaumer, *Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter*, Expert Group on Techno-Economic Issues (EGTEI) under the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Verenum Press Zurich, 7 maja 2014

[2] M. Filipowicz, M. Szubel, K. Sornek, E. Bożek, L. Kurcz, A. Figórski, W. Wesołowski, J. Ręka, *Badania energetycznych i ekologicznych parametrów pracy domowych urządzeń grzewczych typu piecokominki*, V Konferencja Naukowa SOLINA 2014, Rzeszów-Polańczyk, 4-7 czerwca 2014 roku, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

[3] P. Lachman, *Porównanie emisji zanieczyszczeń różnych technologii grzewczych wg raportu IPTS dla Komisji Europejskiej*, InstalReporter, Vol. 1 (2013), str. 29-30

[4] T. Mirowski, *Utilization of biomass for energy purpose versus reduction of emission of air pollutants from municipal and households sector*, Rocznik Ochrona Srodowiska, Vol. 18, Iss. 1 (2016), str. 466-477

[5] T. Mirowski, E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk, *Energetyczne wykorzystanie biomasy*, Wydawnictwo Instytutu GSMiE PAN, Kraków (2018)

[6] A.I. Calvo, L.A.C. Tarelho, C.A. Alves, M. Duarte, T. Nunes, *Characterization of operating conditions of two residential wood combustion appliances*, Fuel Processing Technology, Vol. 126 (2014), str. 222-232

[7] M.M. Roy, K.W. Corscadden, *An experimental study of combustion and emissions of biomass briquettes in a domestic wood stove*, Applied Energy, Vol. 99 (2012), str. 206-212

[8] L.S. Bäfver, B. Leckner, C. Tullin, M. Berntsen, *Particle emissions from pellets stoves and modern and old-type wood stoves*, Biomass and Bioenergy, Vol. 35, Iss. 8 (2011), str. 3648-3655

[9] M. Obaidullah, I.V. Dyakov, J.D. Thomassin, T. Duquesne, S. Bram, F. Contino, J. De Ruyck, *CO emission measurements and performance analysis of 10 kW and 20 kW wood stoves*, Energy Procedia, Vol. 61 (2014), str. 2301-2306

[10] Z. Liao, A.L. Dexter, *The potential for energy saving in heating systems through improving boiler controls*, Energy and Buildings, Vol. 36, Iss. 3 (2004), str. 261-271

[11] P. Butschbach, F. Hammer, H. Kohler, A. Potreck, T. Trautmann, *Extensive reduction of toxic gas emissions of firewood-fueled low power fireplaces by improved in situ gas sensorics and catalytic treatment of exhaust gas*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 137, Iss. 1 (2009), str. 32-41

[12] L. Kurcz, M. Filipowicz, K. Sornek, M. Szubel, K. Rzepka, J. Ręka, *Źródła ciepła małej mocy w systemach ogrzewania, Cz. 1, Piecokominki - aspekty techniczne, ekonomiczne, ekologiczne i estetyczne*, Ciepłownictwo Ogrzewnictwo Wentylacja, Vol. 3 (2015), str. 104-111

[13] M. Filipowicz, L. Kurcz, K. Sornek, M. Szubel, J. Ręka, *Pomiary podstawowych parametrów pracy piecokominków*, Instal: Teoria i Praktyka w Instalacjach, Vol. 6 (2014), str. 26-33

EFFECT OF THE AIR SUPPLY AND CONTROL OF THE ACCUMULATION STOVE OPERATION ON CARBON MONOXIDE EMISSION TO ATMOSPHERE

This chapter discusses the impact of supplying air to the furnace and control the operation of the accumulative stove on a carbon monoxide emission to atmosphere. Based on conducted research, the first version of the automatic control system was developed. This system was based on a programmable logic controller (PLC), which allowed to rapid prototyping of control systems. Two signals were used to control air throttles opening: carbon monoxide (CO) and oxygen (O_2) concentration in flue gas. The results show that the development and implementation of a dedicated control system will result in a reduction of CO emission to the atmosphere (to the level which meet Ecodesign Directive requirements).

ROZDZIAŁ 5

PRAKTYCZNE MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WKŁADU KOMINKOWEGO JAKO ŹRÓDŁA CIEPŁA W MIKROSKALOWYM SYSTEMIE KOGENERACYJNYM

Krzysztof Sornek[1,*], Radosław Kot[2], Małgorzata Mikrut[2], Agata Halińska[2]

[1)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

[2)] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

*) krzysztof.sornek@agh.edu.pl, +48 12 617 34 28

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki badań mających na celu określenie możliwości współpracy typowego wkładu kominkowego z generatorami termoelektrycznymi. W ramach prac badawczych przeanalizowano wybrane parametry wkładu kominkowego, a następnie poddano testom trzy typy generatorów termoelektrycznych: dwa generatory przeznaczone do montażu na gorącej, płaskiej powierzchni (chłodzone odpowiednio powietrzem i wodą) oraz jeden przeznaczony do montażu na kanale spalinowym (chłodzony wodą). Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dedykowanego systemu kontrolno-pomiarowego ze sterownikiem PLC oraz kamery termowizyjnej. W toku prac zidentyfikowano kilka istotnych problemów eksploatacyjnych, które wpłynęły na charakterystykę pracy generatorów termoelektrycznych - pracowały one ze średnią mocą stanowiącą od 7,2 do 41,7% mocy nominalnej. Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowane zostały dwa podejścia związane z dalszym rozwojem systemów mikrokogeneracyjnych z wkładami kominkowymi i generatorami termoelektrycznymi.

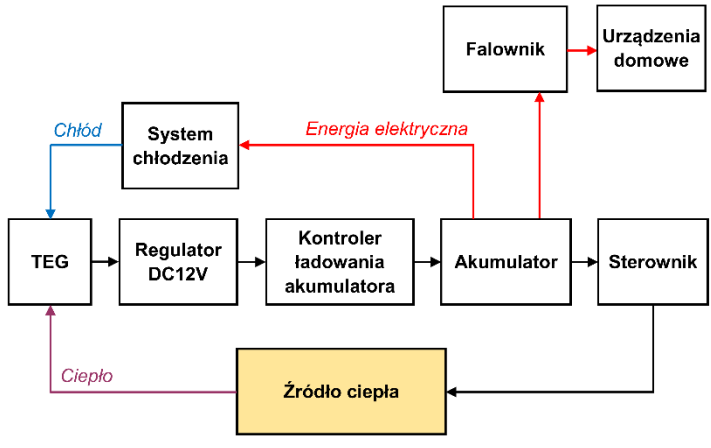
1. Wprowadzenie

Generatory termoelektryczne (TEG) są urządzeniami, które umożliwiają wykorzystanie ciepła odpadowego do wytwarzania energii elektrycznej. Ciepło odpadowe może być pozyskiwane z szerokiej gamy urządzeń grzewczych (takich jak piece, kominki i kotły) i wykorzystywane do zapewnienia ich samowystarczalnej pracy i/lub zasilania innych urządzeń elektrycznych. Idea układu mikrokogeneracyjnego (μCHP) opartego na integracji generatora termoelektrycznego z wkładem kominkowym opalanym drewnem została przedstawiona na rysunku 1. Proponowany system składa się z generatora termoelektrycznego, regulatora napięcia, kontrolera ładowania akumulatora, akumulatora i sterownika. Wytworzona energia jest pobierana przez

sterownik i serwomechanizm przepustnicy powietrza, co pozwala na kontrolę procesu spalania (zapewnienie wysokiej efektywności pracy urządzenia oraz ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery). Ten fakt jest bardzo istotny z punktu widzenia wymagań określonych w dyrektywie 2009/125/EC (znanej jako Ecodesign), zgodnie z którą od 1 stycznia 2022 r.:

- emisje tlenku węgla przez ogrzewacze pomieszczeń na paliwo stałe z zamkniętą komorą spalania nie będą mogły przekraczać 1 500 mg/m^3 przy 13% O_2,
- emisje pyłów (PM) przez ogrzewacze pomieszczeń na paliwo stałe z zamkniętą komorą spalania nie będą mogły przekraczać 40 mg/m^3 przy 13% O_2 [1].

Nadwyżka mocy wytwarzanej w generatorze termoelektrycznym będzie mogła zostać wykorzystana np. do zasilania pompy obiegowej w instalacji centralnego ogrzewania, pompy ciepłej wody użytkowej lub innych urządzeń gospodarstwa domowego. W tym celu niezbędne będzie zastosowanie falownika, konwertującego prąd stały DC na prąd przemienny AC.



***Rysunek 1**. Idea systemu mikrokogeneracyjnego z wkładem kominkowym i generatorem termoelektrycznym*

Zaproponowany układ charakteryzuje się ograniczeniami w ilości wytwarzanej energii elektrycznej, które są związane z niską wydajnością konwersji modułów termoelektrycznych (~5%) [2]. Niska wydajność TEG nie jest głównym problemem, gdyż generatory termoelektryczne są wykorzystywane do odzyskiwania ciepła odpadowego, a więc ciepła określanego jako „darmowe" [3]. Z tego punktu widzenia system μCHP z TEG może być traktowany jako dodatkowe źródło energii elektrycznej w budynkach mieszkalnych. Z drugiej strony może być również ważnym elementem w obiektach nie podłączonych do sieci elektroenergetycznej.

Światowa literatura obejmuje szereg prac poświęconych aplikacji modułów termoelektrycznych do pieców i innych urządzeń grzewczych opalanych biomasą.

Przykładowy układ złożony z pieca opalanego drewnem kawałkowym i modułu termoelektrycznego (TE) chłodzonego powietrzem został zaprezentowany w [4]. Moduł TE chłodzony był konwekcyjnie, a maksymalna moc wytwarzana przez niego wynosiła

4,2 W. Innym z przykładów może być system z piecem i modułem termoelektrycznym, który został przetestowany w [5]. Zastosowany moduł wytwarzał maksymalnie 9,5 W, podczas gdy dostępna dla użytkowników końcowych wartość generowanej energii wynosiła średnio 7,6 W. W odróżnieniu od modułów termoelektrycznych chłodzonych powietrzem, w [6] zostały przedstawione badania systemu z modułem TE chłodzonym wodą. Jako źródło ciepła zastosowana została grzałka elektryczna, a maksymalna moc uzyskana w module wyniosła 10 W. W tym przypadku ciągła praca pompy zmniejszyła dostępną moc wyjściową. Kolejny przykład działania modułów TE chłodzonych wodą pokazano w [7]. W tym przypadku moduł TE został zamontowany na kanale spalinowym kominka akumulacyjnego z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanego wymiennika. Maksymalna uzyskana moc wynosiła ok. 6 W przy różnicy temperatury między spalinami a wodą chłodzącą na poziomie 150 K. W [8] porównane zostały parametry pracy tego samego modułu TE chłodzonego powietrzem (konwekcyjnie oraz z wymuszeniem przepływu powietrza przez wentylator) i wodą (z wymuszeniem przepływu wody przez pompę obiegową). Wykazano, że system chłodzenia wodnego jest znacznie bardziej wydajny niż system chłodzenia powietrzem. Z drugiej strony system taki wymaga energii elektrycznej do zasilania pompy obiegowej, co zmniejsza moc dostępną z TEG. W [9] przedstawiony został układ złożony z 600 modułów termoelektrycznych, który umożliwiał wytwarzanie mocy na poziomie 1 kW przy różnicy temperatury pomiędzy gorącą i zimną stroną na poziomie 120 K. W tym przypadku jako źródło ciepła został zastosowany ogrzewacz elektryczny, a jako element chłodzący – zbiornik wodny. W [10] stworzony został układ złożony z pieca na paliwo stałe i dostępnych na rynku modułów termoelektrycznych. W trakcie trwającego 2 godziny eksperymentu średnia moc cieplna układu wynosiła 600 W, a średnia moc elektryczna - 27 W. Wydajność TEG w tym przypadku była równia 5%. W [11] przetestowane zostały moduły TE pracujące w różnych warunkach (zmianom poddawana była temperatura gorącej i zimnej strony modułów). Generator termoelektryczny złożony z 96 modułów TE pracował z mocą 500 W w przypadku różnicy temperatury pomiędzy stroną gorącą i zimną na poziomie 200 K oraz z mocą 160 W przy różnicy temperatury na poziomie 80 K.

Poza zastosowaniami generatorów termoelektrycznych w domowych systemach mikrokogeneracyjnych, istnieje szereg innych możliwości implementacji generatorów TEG. Wymienić można tutaj m.in. sektor motoryzacyjny [12,13,14], lotniczy [15,16], transport wodny [17,18], mikroelektronikę [19] czy przemysł kosmiczny [20].

Analiza dostępnych źródeł literaturowych potwierdza zasadność prowadzenia badań w zakresie obejmującym opracowanie systemu mikrokogeneracyjnego złożonego z urządzenia grzewczego opalanego biomasą oraz generatora termoelektrycznego. Przedstawione w dalszej części tego rozdziału badania obejmują praktyczne aspekty współpracy wkładu kominkowego z trzema dostępnymi na rynku generatorami TEG.

2. Stanowisko pomiarowe

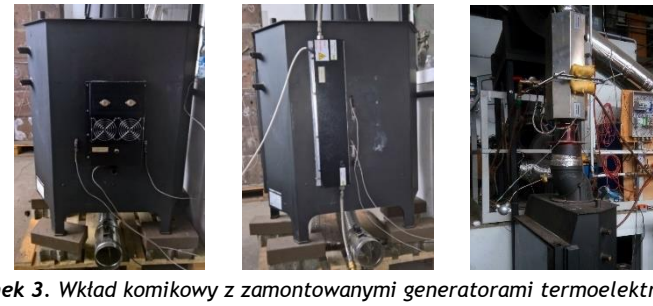
Pomiary przeprowadzone zostały na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym, wyposażonym w źródło ciepła, generatory termoelektryczne, system kontrolno-pomiarowy oparty na sterowniku PLC oraz kamerę termowizyjną:

- **Źródło ciepła**. Jako źródło ciepła zastosowany został stalowy wkład kominkowy o mocy cieplnej mieszczącej się w zakresie 8-16 kW, który przeznaczony był do spalania sezonowego drewna liściastego (o wilgotności do 20%) oraz brykietów. W palenisku umieszczona była warstwa materiału akumulacyjnego (w postaci płytek ceramicznych), która na potrzeby testów została usunięta (rysunek 2).

***Rysunek 2**. Obszar paleniska badanego wkładu kominkowego z częściowo usuniętą warstwą akumulacyjną*

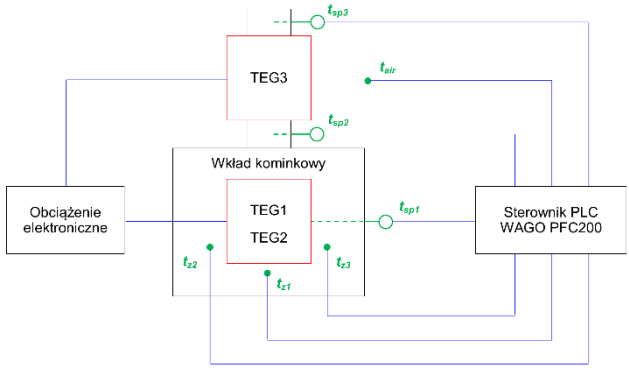
- **Generatory termoelektryczne**. W toku testów badaniu poddano trzy typy TEG:
  - TEG1 o mocy elektrycznej 45 W przeznaczony do montażu na płaskiej gorącej powierzchni. Generator składał się z 6 modułów termoelektrycznych, płyty aluminiowej służącej do równomiernego rozprowadzania ciepła po stronie gorącej oraz układu chłodzenia z dwoma wentylatorami,
  - TEG2 o mocy elektrycznej 100 W przeznaczony do montażu na płaskiej gorącej powierzchni. Generator złożony był z 8 modułów termoelektrycznych, płyty aluminiowej oraz wodnego bloku chłodniczego,
  - TEG3 o mocy elektrycznej 350 W typu gaz-ciecz dedykowany do stosowania na kanałach spalinowych (oryginalnie w samochodach). Generator złożony był z 36 modułów termoelektrycznych oraz systemu chłodzenia wodnego.

  Sposób montażu generatorów termoelektrycznych został pokazany na rysunku 3.



***Rysunek 3**. Wkład komikowy z zamontowanymi generatorami termoelektrycznymi (od lewej: TEG1, TEG2 oraz TEG3)*

- **System kontrolno-pomiarowy**. System kontrolno-pomiarowy zaprojektowany został na bazie sterownika PLC WAGO PFC200. W skład systemu wchodziły czujniki temperatury umieszczone w palenisku i kanale spalinowym, na powierzchni tylnej ściany wkładu kominkowego, na wlocie i wylocie wody chłodzącej do generatorów TEG2 i TEG3 oraz na wlocie powietrza do generatora TEG1. Regulacja powietrza wpływającego do obszaru paleniska była realizowana za pomocą ręcznie sterowanej przepustnicy. System monitorowania i akwizycji danych pomiarowych został zrealizowany z wykorzystaniem oprogramowania CoDeSys.
  Ogólny schemat stanowiska pomiarowego został pokazany na rysunku 4.



***Rysunek 4**. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego.*

- **Kamera termowizyjna**. Do analizy rozkładu temperatury na tylnej ścianie wkładu kominkowego zastosowano kamerę termowizyjną NEC Thermo Tracer H2640. Kamera ta pracowała z rozdzielczością obrazu równą 640 x 480 pikseli oraz charakteryzowała się zakresem temperaturowym od 0 do 500°C.

3. Wyniki i dyskusja

Prace badawcze podzielone zostały na kilka części, z których w niniejszym rozdziale zaprezentowane zostały dwa etapy: (i) analiza termowizyjna rozkładu temperatury na tylnej powierzchni wkładu kominkowego od kątem określenia optymalnej lokalizacji generatorów termoelektrycznych TEG1 i TEG2 oraz (ii) charakterystyka działania badanych generatorów termoelektrycznych.

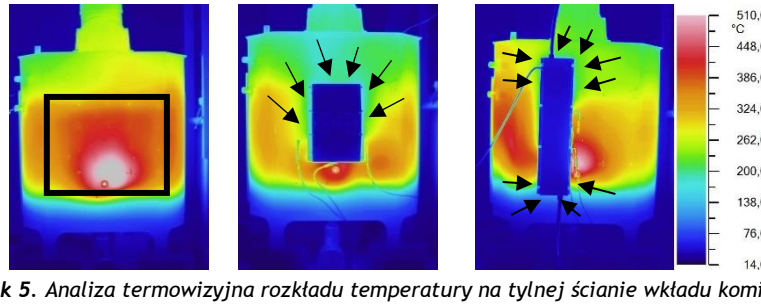
3.1. Analiza termowizyjna rozkładu temperatury na tylnej ścianie badanego wkładu kominkowego

Ze względu na parametry konstrukcyjne (dostępną powierzchnię) badanego wkładu kominkowego, generatory termoelektryczne TEG1 i TEG2 mogą być umieszczone jedynie na tylnej ścianie wkładu, a generator TEG3 – pomiędzy czopuchem a wlotem do kanału spalinowego. Analiza rozkładu temperatury na tylnej

powierzchni wkładu kominkowego została przeprowadzony z wykorzystaniem kamery termowizyjnej w czasie spalania 8 kg suchego drewna bukowego. Na rysunku 5a można zauważyć obszar (zaznaczony ramką), w którym poziom temperatury mieścił się w zakresie wymaganym przez generatory przystosowane do montażu na płaskiej, gorącej powierzchni. Średnia temperatura mierzona w tym obszarze wynosiła 390°C (temperatura maksymalna w tym obszarze przekraczała 500°C, a minimalna była równa 230°C). Oczywiście tak wysoka temperatura nie była osiągana podczas całego procesu spalania – prezentowane wartości zostały osiągnięte po 30 minutach spalania drewna. Z drugiej strony, stosując odpowiedni załadunek paliwa (regularnie uzupełniany) oraz sterując pracą wkładu kominkowego możliwe jest utrzymywanie wymaganych wartości temperatury przez dłuższy czas.

Jak pokazano na rysunku 5b, generator TEG1 został umiejscowiony centralnie na tylnej ścianie wkładu kominkowego (tj. w obszarze, gdzie temperatura osiągała najwyższy poziom). Po zamontowaniu generatora zaobserwowano różnicę w rozkładzie temperatury w porównaniu do poprzedniej sytuacji, gdy wkład pracował bez generatora (rysunek 5a). W wyniku rozpraszania ciepła przez układ chłodzenia generatora, obszar w jego otoczeniu (wskazany strzałkami) został podgrzany do niższej temperatury, niż miało miejsce wcześniej.

Ze względu na wymiary generatora TEG2, został on zamontowany pionowo po lewej stronie ściany wkładu kominkowego (rysunek 5c). Montaż w części centralnej tylnej ściany wkładu nie był możliwy z uwagi na obecność króćca pomiarowego. Taka lokalizacja spowodowała, że około 30% gorącej powierzchni TEG2 znajdowało się w obszarze, w którym temperatura była niższa niż 220°C (obszar wskazany strzałkami). W rezultacie powierzchnia generatora nie była ogrzewana równomiernie, co wpływało na efektywność pracy urządzenia.

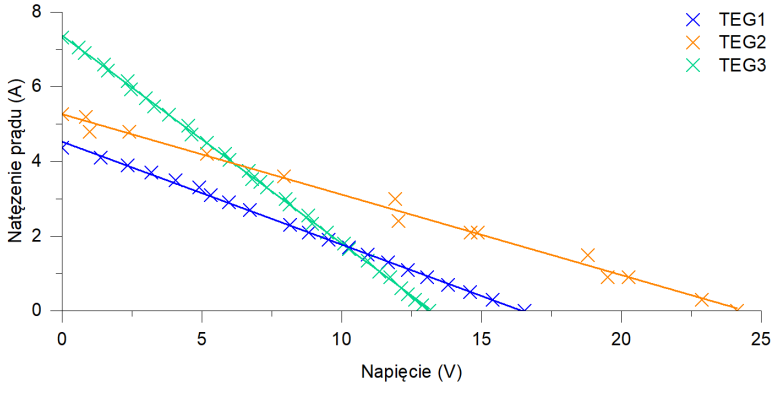


***Rysunek 5**. Analiza termowizyjna rozkładu temperatury na tylnej ścianie wkładu kominkowego: (a) bez generatorów termoelektrycznych, (b) z zamontowanym generatorem TEG1, (c) z zamontowanym generatorem TEG2*

3.2. Charakterystyka pracy badanych generatorów termoelektrycznych

Parametry operacyjne badanych generatorów termoelektrycznych - napięcie, natężenie prądu i generowana moc - zmieniały się wraz ze zmianami temperatury ich gorącej i zimnej strony. Podczas prowadzonych badań temperatura powietrza i wody chłodzącej była utrzymywana w zakresie 20-25°C, a temperatura strony gorącej

wynikała z aktualnej fazy procesu spalania. Charakterystyka prądowo-napięciowa (I-U) generatorów została wykonana w czasie, w którym temperatura po stronie gorącej urządzeń (mierzona w ich bezpośrednim sąsiedztwie) była zbliżona do temperatury zalecanej przez producenta. Jak można zauważyć na rysunku 6, charakterystyki I-U generatorów TEG1 i TEG2 mają podobny przebieg (TEG2 osiągnął wyższe napięcie), podczas gdy przebieg charakterystyki I-U generatora TEG3 jest znacząco różny (uzyskane napięcie w obwodzie otwartym było ponad 2 razy niższe w porównaniu z generatorami TEG1 i TEG2).

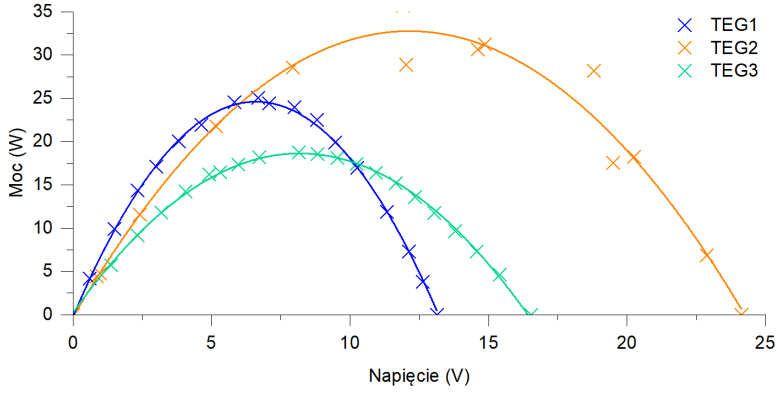


***Rysunek 6**. Charakterystyki prądowo-napięciowe badanych generatorów termoelektrycznych*

Rezultatem zmian napięcia i natężenia prądu były zmiany w wielkości mocy wytwarzanej przez generatory termoelektryczne. Maksymalne moce uzyskane w urządzeniach były znacznie niższe od wartości nominalnych podawanych przez producenta:

- generator TEG1 pracował z maksymalną mocą 25 W, co stanowiło 55,5% jego mocy nominalnej,
- generator TEG2 pracował z maksymalną mocą 32,5 W, co stanowiło 32,5% jego mocy nominalnej
- generator TEG3 pracował z maksymalną mocą 17,5 W, co stanowiło 5,0% jego mocy nominalnej.

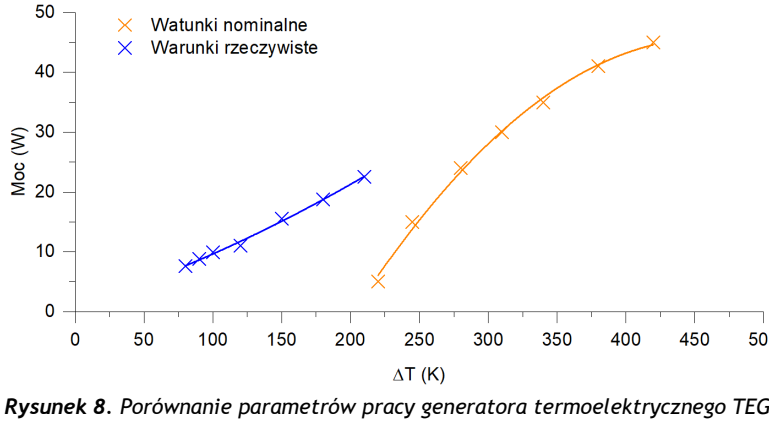
Tak duża różnica w przypadku generatora TEG3 wynikała z niewystarczającego przekroju kanału spalinowego (średnica kanału w obrębie generatora wynosiła 6 cm, podczas gdy nominalna średnica kanału dla wkładu kominkowego była równa 20 cm). W rezultacie strumień spalin został obniżony, co w konsekwencji spowodowało problem z prawidłowym przebiegiem procesu spalania (długi proces spalania przy niewielkim wytwarzaniu ciepła) oraz wpłynęło na ograniczenie strumienia ciepła przekazywanego do gorącej strony TEG3. Również w przypadku generatorów TEG1 i TEG2 niejednorodna temperatura powierzchni tylnej ściany wkładu kominkowego wpłynęła na ograniczenie strumienia ciepła przekazywanego do gorącej strony generatorów, a w efekcie – na wytwarzaną przez nie moc (rysunek 7).



***Rysunek 7**. Charakterystyki mocy wytwarzanej w badanych generatorach termoelektrycznych w funkcji zmian napięcia*

3.3. Porównanie parametrów pracy generatora TEG1 w warunkach rzeczywistych z parametrami uzyskanymi w warunkach nominalnych

Na podstawie otrzymanych wyników, porównano parametry pracy generatora termoelektrycznego TEG1 w warunkach rzeczywistych z parametrami otrzymanymi w warunkach nominalnych (w oparciu o dane producenta). Na rysunku 8 widoczne jest, że przebieg zmian mocy uzyskiwanej w warunkach rzeczywistych ma bardziej płaską charakterystykę – przy temperaturze 380°C osiągnięto jedynie 18,5 W w porównaniu do 35 W uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Tak znacząca różnica spowodowana jest kilkoma czynnikami, w tym słabą jakością styku między gorącą stroną generatora a powierzchnią wkładu kominkowego oraz niejednorodnym rozkładem temperatury na tylnej ścianie wkładu. Z drugiej strony taka sytuacja pokazuje, że współpraca pomiędzy generatorami termoelektrycznymi a istniejącymi (typowymi) źródłami ciepła nie jest prostą kwestią i wymaga podjęcia działań zmierzających do dopasowania do siebie parametrów wkładu kominkowego i generatora termoelektrycznego.



***Rysunek 8**. Porównanie parametrów pracy generatora termoelektrycznego TEG1 w warunkach rzeczywistych i nominalnych (laboratoryjnych)*

4. Wnioski

Generatory termoelektryczne traktowane są jako obiecujące źródła energii elektrycznej, które mogą współpracować z domowymi urządzeniami grzewczymi. Stworzenie tego typu układów mikrokogeneracyjnych może zapewnić autonomiczną pracę urządzeń grzewczych, a jednocześnie pozwolić na wykorzystanie dodatkowej energii elektrycznej na potrzeby budynku lub innego obiektu (co jest szczególnie ważne w miejscach, w których sieć elektryczna nie jest dostępna lub występują częste awarie sieci).

Połączenie wkładu kominkowego z generatorem termoelektrycznym wydaje się prostym zadaniem, jednakże w warunkach rzeczywistych pojawiają się problemy związane m.in. z właściwym wyborem generatora i zapewnieniem prawidłowej współpracy generatora ze źródłem ciepła. Kluczowe są tutaj temperatura robocza źródła ciepła, nominalna i maksymalna temperatura strony gorącej generatora, a także wymagana temperatura strony zimnej generatora. Niezbędne jest także zapewnienie odpowiedniego montażu generatora pozwalającego na uzyskanie dobrego kontaktu i wystarczająco dużego strumienia ciepła.

Przedstawione w niniejszym rozdziale wyniki testów trzech przykładowych generatorów termoelektrycznych pokazują, że brak dobrego dopasowania źródła ciepła i generatora skutkuje znaczącym ograniczeniem w wielkości wytwarzanej mocy elektrycznej. W analizowanych przypadkach możliwe było osiągnięcie maksymalnych wartości mocy odpowiadających odpowiednio 5,0% mocy nominalnej w przypadku TEG3, 32,5% w przypadku TEG2 oraz 55,5% w przypadku TEG1.

Aby zapewnić lepszą efektywność pracy generatorów termoelektrycznych możliwe są dwa podejścia:

- wprowadzenie niezbędnych modyfikacji do konstrukcji urządzeń grzewczych (zapewnienie obszaru o odpowiedniej powierzchni, zapewnienie wystarczającego strumienia ciepła, wprowadzenie systemu sterowania uwzględniającego pracę generatora termoelektrycznego, zainstalowanie dodatkowego wentylatora dla spalin itp.)
- opracowanie konstrukcji generatora termoelektrycznego, przystosowanego do pracy z danym źródłem ciepła.

Te dwie metody różnią się między sobą kosztami wdrożenia, ceną produktu końcowego oraz niezbędnym wyposażeniem linii produkcyjnych.

Praca wykonana została w ramach działalności statutowej Katedry Zrównoważonego Rozwoju Energetycznego (Wydział Energetyki i Paliw, AGH w Krakowie) we współpracy z Kołem Naukowym Eko-Energia oraz z wykorzystaniem infrastruktury badawczej Centrum Energetyki AGH.

Literatura

[1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE z dnia 21 października 2009 r. ustanawiająca ogólne zasady ustalania wymogów dotyczących ekoprojektu dla produktów związanych z energią

[2] Rowe, D.M., Bhandari, C., Modern thermoelectrics, Prentice Hall, 1983.

[3] Riffat, S.B., Ma, X., Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Appl Therm Eng*, Vol. 23, No. 8, pp 913-935, 2003

[4] Nuwayhid, R.Y., Shihadeh, A., Ghaddar, N., Development and testing of a domestic woodstove thermoelectric generator with natural convection cooling, *Energ Convers Manage*, Vol. 46, No. 9-10, pp 1631–43, 2005

[5] Champier, D., Bédécarrats, J.P., Kousksou, T., Rivaletto, M,. Strub, F., Pignolet, P., Study of a TE (thermoelectric) generator incorporated in a multifunction wood stove, *Energy*, Vol. 36, No. 3, pp 1518-1526, 2011

[6] Rinalde, G.F., Juanico, L.G., Taglialavore, E., Gortari, S., Molina, M.G., Development of thermoelectric generators for electrification of isolated rural homes, *Int J Hydrogen Energ*, Vol. 35, No. 11, pp 5818-5822, 2010.

[7] Sornek, K., Filipowicz, M., Rzepka, K., The development of a thermoelectric power generator dedicated to stove-fireplaces with heat accumulation systems, *Energ Convers Manage*, Vol. 125, pp 185-193, 2016

[8] Sornek, K., A study of selected aspects of the operation of thermoelectric generator incorporated in a biomass-fired stove, *E3S Web of Conferences*, Vol. 10, pp 1-6, 2016.

[9] Liu, C., Chen, P., Li, K., A 1 kW low-temperature thermoelectric generator for low temperature geothermal resources, *Proceedings, 39th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, February 24–26, 2014

[10] Montecucco, A., Siviter, J., Knox, A.R., A Combined Heat and Power System for Solid-fuel Stoves Using Thermoelectric Generators, *Energy Procedia*, Vol. 75, pp 597-602. 2015

[11] Liu, Ch., Chen, P., Li, K., A 500 W low-temperature thermoelectric generator: Design and experimental study, *Int J Hydrogen Energ*, Vol. 39, No. 28, pp 15497-15505, 2014

[12] Maranville, C., Thermoelectric opportunities for light-duty vehicles, Ford Motor Company, 2012

[13] Magnetto, D., HeatReCar: first light commercial vehicle equipped with a TEG, Darmstadt, 2013

[14] Frobenius, F., Gaiser, G., Rusche, U., Weller, B., Thermoelectric generators for the integration into automotive exhaust systems for passenger cars and commercial vehicles, *J Electron Mater*, Vol. 45, No. 3, pp 1433-1440, 2016

[15] Brunetti, M., Cogliati, A., Iannucci, D., Scandroglio, A., Aircraft capable of hovering having an exhaust duct with thermoelectric conversion circuit, Google Patents, 2015

[16] Brillet, C., Thermoelectric generation for a gas turbine, Google Patents, 2015

[17] Wallace, T.T., Development of marine thermoelectric heat recovery systems, 2nd Thermoelectrics Applications Workshop, 2011

[18] Kristiansen, N., Snyder, G., Nielsen, H., Rosendahl, L., Waste heat recovery from a marine waste incinerator using a thermoelectric generator, *J Electron Mater*, Vol. 41, No. 6, pp 1024-1029, 2012

[19] 34. Micropelt, Micropelt thermoelectric generators MPG-D751

[20] Cataldo, R.L., Bennett, G.L., U.S. space radioisotope power systems and applications: past, present and future, radioisotopes - applications in physical sciences, 2011

PRACTICAL POSSIBILITIES OF USING STOVE AS A HEAT SOURCE IN MICRO-SCALE COGENERATION UNIT

This chapter presents the procedure of testing three types of thermoelectric generators, which may operate with small heating appliances (e.g. with stoves): an air-cooled 45 W_{el} TEG designed for mounting on a flat hot surface, a water-cooled 100 W_{el} TEG designed for mounting on a flat hot surface and a water-cooled 350 W_{el} hot gas-liquid type TEG designed for mounting on chimney. The thermoelectric generators were tested using an experimental set-up with a wood-fired stove, an electronic load, a control and monitoring system with WAGO PFC200 PLC controller and an infrared camera. The results include analysis of the voltage, current and power of the TEGs during the combustion process. The TEGs characteristics in actual operating conditions were compared with the data obtained in laboratory conditions. Finally, the practical aspects of the operation of thermoelectric generators with stoves were analyzed

ISBN: 978-83-954975-0-6