

ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI Cd, Pb, Zn I Cu W BIOMASIE WYKORZYSTYWANEJ NA CELE ENERGETYCZNE

Artur Szwalec, Paweł Mundała, Renata Kędzior, Marek Telk,
Paweł Gawroński

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Streszczenie. Spalaniu węgla kamiennego, na którym oparta jest Polska energetyka, towarzyszy współspalanie biomasy. Wykorzystanie tego odnawialnego źródła energii może nieść również zagrożenia wynikające z potencjalnego zanieczyszczenia biomasy metalami ciężkimi. Celem pracy była ocena zróżnicowania zawartości Cd, Pb, Zn i Cu w różnych rodzajach biomasy wykorzystywanej do produkcji energii elektrycznej w jednej z polskich elektrowni. Biomasa mineralizowana na sucho. Zawartości analizowanych pierwiastków oznaczono metodą FAAS. Rodzaj analizowanej biomasy miał wpływ na zawartość badanych metali. Zawartości kadmu, ołowiu, cynku w poszczególnych rodzajach biomasy cechowały się dużym zróżnicowaniem, współczynnik zmienności wyniósł odpowiednio 92% (Cd), 89% (Pb) i 80% (Cu). Zmienność zawartości cynku była średnio zróżnicowana ($V = 37\%$). Zawartości kadmu w pelecie ze słomy i brykcie drzewnym oraz zawartości cynku i miedzi w wytlókach z oliwek, pelecie ze słonecznika, pelecie ze słomy i brykcie drzewnym przekraczały wartości typowe dla tych rodzajów biomasy zamieszczone w normie.

Słowa kluczowe: biomasa energetyczna, metale ciężkie

WSTĘP

Prawo energetyczne nakłada na wytwórców energii elektrycznej obowiązek wytwarzania energii ze źródeł odnawialnych. Założeniem polityki klimatycznej i energetycznej UE jest osiągnięcie do 2020 roku przynajmniej 20% udziału energii ze źródeł odnawialnych. Zgodnie z regulacjami traktatu akcesyjnego w Polsce udział energii odnawialnej

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr inż. Artur Szwalec, dr inż. Paweł Mundała, dr Renata Kędzior, inż. Marek Telk, mgr inż. Paweł Gawroński. Katedra Ekologii, Klimatologii i Ochrony Powietrza Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków; e-mail: rmmundał@cyf-kr.edu.pl.

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, Kraków 2016

w pierwotnym zużyciu ma wynosić 15% w roku 2020. Z dostępnych w Polsce źródeł energii odnawialnej największy jej zasób jest w biomasie. W tym kontekście szacuje się, że zapotrzebowanie na biomasę roślin uprawianych na cele energetyczne wzrośnie nawet o 8 mln ton do roku 2020 [Kabała i in. 2010]. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2005 r. [Rozporządzenie... 2005], określało zasady współspalania biomasy w mieszance z węglem kamiennym. W aspekcie energetycznym jako biomasę traktuje się wszystkie rodzaje substancji organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego nadające się do spalania. Czynnikiem, na który szczególnie zwraca się uwagę, jest możliwość zaliczenia konkretnego biopaliwa do tzw. zielonej energii o zerowej emisji dwutlenku węgla [Wisł i Matwiejew 2005]. Jak zauważają Tworowski i in. [2006], niezbędne są charakterystyki jakościowe poszczególnych paliw wytwarzanych na bazie biomasy, ponieważ materiały te pochodząc od różnych producentów, mogą się istotnie różnić. Zawartość metali ciężkich w biomasie energetycznej jest istotna w aspekcie ochrony środowiska, trwałości kotłów oraz możliwości utylizacji popiołów między innymi w rolnictwie. Celem badań była ocena zróżnicowania zawartości kadmu, ołowiu, miedzi i cynku w różnych rodzajach biomasy wykorzystywanej przy produkcji energii elektrycznej w Polsce.

METODYKA BADAŃ

Do badań pobrano próby biomasy wykorzystywanej w energetyce zawodowej, tj. wytloki z oliwek, pelety ze słonecznika, pelety ze słomy, łupiny z orzecha palmowego oraz brykiet drzewny. Z każdego rodzaju biomasy w pięciu miejscach za pomocą łopatki ze stali nierdzewnej pobierano po 5 prób pierwotnych, które po zhomogenizowaniu w wiaderku polietylenowym tworzyły pięć prób średnich, każda o masie ok. 2 kg. Próby biomasy po przywiezieniu do laboratorium suszono w suszarce z wentylatorem kolejno w temperaturze 60°C i 100°C, a po wysuszeniu mielono w młynku wysokoobrotowym. W tak przygotowanym materiale przeprowadzono mineralizację na sucho w temperaturze 460°C, w piecu muflowym, z roztworzeniem HNO₃ i ekstrakcją HCl [Ostrowska i in. 1991]. Zawartości kadmu, ołowiu, cynku i miedzi oznaczono metodą FAAS na aparacie Solaar M6 firmy Unicam. Rozkład średnich zawartości badanych metali ciężkich w biomasie analizowano w oparciu o analizę wariancji (ANOVA). Wszystkie analizy statystyczne wykonano w programie Statistica 10.0.

MATERIAŁ BADAŃ

Podstawowe charakterystyki biomasy podawane przez jej dostawców przedstawiały się następująco:

- **Wytłoki** z oliwek pochodziły z Hiszpanii. Ciężar właściwy tej biomasy wynosił 790 kg · m⁻³. Wartość opałowa 16,0 MJ · kg⁻¹, wilgotność 10%, zawartość popiołu 4,30%, zawartość siarki 0,10%, zawartość chloru 0,28%.
- Pelet z **łuski** słonecznika pochodził z Ukrainy. Ciężar właściwy tego materiału wynosił 610–690 kg · m⁻³. Wilgotność 10–12%, wartość opałowa od 16,34–19,73 MJ · kg⁻¹. Zawartość popiołu 10%, zawartość siarki 0,02%, zawartość chloru 0,09%.

- **Pelet** ze słomy był pochodzenia rodzimego. Ciężar właściwy tej biomasy wynosił 550–590 kg · m⁻³. Wilgotność 6,5%, wartość opałowa 16,2 MJ · kg⁻¹. Zawartość popiołu 13,3%, zawartość siarki 0,52%, zawartość chloru 0,11%.
- **Łupiny** orzecha palmowego (**pks**) pochodził z Malezji. Ciężar właściwy tego materiału wynosił 790 kg · m⁻³. Wilgotność 10%, wartość opałowa 15,5 MJ · kg⁻¹. Zawartość popiołu 3%, zawartość siarki 0,02%, zawartość chloru 0,03%.
- **Brykiet** drzewny był pochodzenia rodzimego. Ciężar właściwy tego produktu wynosił 350–400 kg · m⁻³. Wilgotność 8,0%, wartość opałowa 16,7 MJ · kg⁻¹. Zawartość popiołu 4%, zawartość siarki 0,30%, zawartość chloru 0,10%.

W poniżej w pracy każdy rodzaj badanej biomasy opisano jednym wybranym i zaznaczonym pogrubieniem słowem.

WYNIKI BADAŃ

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii dla wielu państw staje się ważnym elementem bezpieczeństwa energetycznego. Energia z biomasy stanowi znaczącą rolę w bilansie wytwarzania energii odnawialnej zarówno w skali lokalnej jak i globalnej [Bernedes i in. 2003, Erisson i Nilsson 2006, Emitor 2013, Ociepa-Kubicka 2015, GUS 2015]. Według Dyrektywy WE [2009] biomasa oznacza ulegającą biodegradacji część produktów, odpadów lub pozostałości pochodzenia biologicznego z rolnictwa (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych działów przemysłu, z rybołówstwa i akwakultury, a także ulegającą biodegradacji część odpadów przemysłowych i miejskich. Deficyt biomasy może być uzupełniany przez różne inne palne produkty roślinne. Jednak, jak wskazują doświadczenia nabywane w praktyce, wiąże się to z wieloma zagrożeniami związanymi z obecnością w materiałach roślinnych znacznych ilości takich niebezpiecznych dla instalacji ciepłowniczej pierwiastków jak chlor, siarka i metale alkaliczne (sód, potas, magnez) [Król i in. 2010]. W Polsce największy nacisk w różnego rodzaju wytycznych czy przepisach branżowych dotyczących biomasy stałej kładzie się na takie parametry jak wilgotność, wytrzymałość mechaniczna, wartość opałowa, gęstość nasypowa [Wisz i Matwiejew 2005]. Wolno i oddolnie kształtowane są przepisy podające dopuszczalne zawartości różnych substancji zanieczyszczających w biomasie. Dzieje się to równoległe z gwałtownym i ilościowo znaczącym wykorzystaniem przez elektrownie różnorodnej biomasy. Gwałtowne otwieranie się krajowego rynku na przywóz różnego rodzaju materiałów (w tym możliwych odpadów), które mogą zawierać np. metale ciężkie, a w wyniku termicznego przekształcenia mogą zanieczyszczać środowisko, budzi niepokój.

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała wpływ rodzaju badanego paliwa na zawartości kadmu, ołowiu, cynku i miedzi. Porównanie poszczególnych par średnich w zestawieniu z odpowiadającymi im wartościami NIR dla ołowiu i kadmu przedstawiono w tabeli 2, a dla cynku i miedzi w tabeli 3. Dla kadmu i ołowiu wyłącznie dla jednej par średnich nie stwierdzono różnic statystycznie istotnych. Relacja ta występowała jedynie w przypadku brykietu drzewnego i peletu ze słomy w odniesieniu do zawartości ołowiu oraz w przypadku wyłoków z oliwek i orzecha palmowego w odniesieniu do kadmu (tab. 2).

Tabela 1. Zawartości Cd, Pb, Zn i Cu w biomacie energetycznej ($n = 25$)Table 1. Contents of Cd, Pb, Zn i Cu in biomass ($n = 25$)

Parametr Parameter	Cd	Pb	Zn	Cu
	mg · kg ⁻¹ s.m. – d.m.			
Min	0,01	0,11	10,8	2,1
Max	0,26	1,79	27,8	23,5
Średnia arytmetyczna Arithmetic mean	0,087	0,654	18,76	9,34
Średnia geometryczna Geometric mean	0,051	0,449	17,517	6,678
Mediana – Median	0,06	0,4	14,3	8,9
SD	0,080	0,585	6,948	7,496
V – Variability index, %	92	89	37	80

Tabela 2. Istotność różnic dla poszczególnych par średnich dla kadmu (poziomo) i ołowiu (pionowo)

Table 2. The significance of differences for each pair of means for cadmium (horizontal) and lead (vertical)

	Wytłoki	Łuski	Pelet	Łupiny	Brykiet
Wytłoki		i.	i.	i.	i.
Łuski	i.		i.	i.	i.
Pelet	i.	i.		i.	n.i.
Łupiny	n.i.	i.	i.		i.
Brykiet	i.	i.	i.	i.	

n.i. – różnice nie istotne statystycznie, i. – różnice istotne statystycznie

n.i. – no statistically significant differences, i. – statistically significant differences

Tabela 3. Istotność różnic dla poszczególnych par średnich dla miedzi (poziomo) i cynku (pionowo)

Table 3. Significant differences for each pair of means, copper (horizontal) and zinc (vertical)

	Wytłoki	Łuski	Pelet	Łupiny	Brykiet
Wytłoki		i.	i.	i.	i.
Łuski	i.		i.	n.i.	i.
Pelet	i.	n.i.		i.	n.i.
Łupiny	i.	i.	i.		i.
Brykiet	i.	i.	i.	i.	

n.i. – różnice nie istotne statystycznie, i. – różnice istotne statystycznie

n.i. – no statistically significant differences, i. – statistically significant differences

Dla zawartości cynku, podobnie jak dla ołowiu i kadmu jedynie dla jednej pary paliw (peletów ze słomy i peletów z łuski słonecznika) nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic. Zbliżona sytuacja wystąpiła w odniesieniu do zawartości miedzi gdzie stwierdzono brak różnic statystycznie istotnych dla dwóch par średnich pomiędzy brykietem drzewnym i peletem ze słomy oraz pks i peletem z łusek słonecznika. W zakresie oceny jakości biomasy pod kątem zawartości analizowanych pierwiastków śladowych można zastosować normę PN-EN 14961-2-6:2010. Jest to norma opracowana na podstawie badań różnych rodzajów biomasy prowadzonych w Szwecji, Finlandii, Dani, Holandii i Niemczech podająca wartości referencyjne (typowe) oraz zakresy w jakich występują poszczególne pierwiastki. Zawartość kadmu w wytlókach z oliwek wynosiła $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i była znacząco niższa od wartości referencyjnej dla tego pierwiastka wynoszącej $0,10 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Nieco wyższą zawartością analizowanego metalu ($0,06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), cechował się pelet z łuski słonecznika, stężenie to jednak nie przekraczało normy. Zawartość kadmu w pelecie ze słomy zaledwie o 10% przekroczyła wartość referencyjną. Natomiast stężenie omawianego pierwiastka w brykiecie drzewnym ($0,26 \text{ Cd} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), ponad dwuipółkrotnie przekroczyło wartość referencyjną. W cytowanej normie brak jest wartości referencyjnej dla łupin orzecha palmowego, przyjmując najbardziej restrykcyjne wskazania podawane dla wytlóków z oliwek, należy zauważyć iż ten rodzaj biomasy spełnia te wymogi. Równocześnie należy stwierdzić iż oceniane biomasy charakteryzowały się wysokim, bo wynoszącym aż 92% współczynnikiem zmienności dla tego metalu (tab. 1). Wisz i Matwiejew [2005], podają wyniki badań zawartości mikroelementów w różnych rodzajach biomasy. Wymienieni autorzy stwierdzili iż kadm w brykiecie drzewnym występował w zakresie $0,07\text{--}0,36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w zrębkach w zakresie $0,39\text{--}1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w peletach stężenie tego metalu wynosiło $0,47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w brykiecie ze słomy jego stężenie było na poziomie $< 0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Porównywalny zakres zawartości kadmu ($0,116\text{--}0,91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), dla różnych rodzajów biomasy energetycznej podaje Szymanowicz [2012]. Z kolei Mundała i in. [2016] piszą, że zawartość kadmu w pędach wierzby uprawianej w sąsiedztwie składowiska CEZ Elektrowni Skawina w Kopance kształtowała się w zakresie $0,22\text{--}0,55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Znacznie wyższe zawartości tego pierwiastka ($5,60\text{--}12,70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), w liściach wierzby (*Salix viminalis*), oznaczyli Jakubiak i Śliwka [2010]. Należy jednak zaznaczyć, że były to badania, których cel stanowiła taka zmiana metabolizmu rośliny, by pobierała ona zwiększone ilości kadmu. Zawartości ołowiu w analizowanych próbach biomasy (podobnie jak kadmu), charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem, współczynnik zmienności dla tego pierwiastka wyniósł aż 89% (tab.1). Oznaczone stężenia tego metalu występowały w zakresie od $0,14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ do $1,77 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Najniższą zawartość ołowiu stwierdzono w pelecie z łuski słonecznika. Nieco wyższym stężeniem tego pierwiastka ($0,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) cechował się pelet ze słomy. Zawartość omawianego metalu w brykiecie drzewnym wynosiła $0,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, z kolei w łupinach orzecha palmowego stężenie tego pierwiastka wynosiło $0,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Najwyższą zawartością ołowiu charakteryzowały się wytlóki z oliwek. Porównując uzyskane wyniki badań z wartościami podawanymi w cytowanej normie, należy zauważyć, że stężenia omawianego metalu w wytlókach z oliwek, pelecie z łuski ze słonecznika, pelecie ze słomy i brykiecie drzewnym nie przekroczyły wartości referencyjnych. Podobnie jak dla kadmu w normie brak jest wartości referencyjnych dla

zawartości ołowiu w pks. Przyjmując najbardziej restrykcyjne wartości dla tego metalu podawane dla peletu ze słomy ($0,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), można stwierdzić, że zawartość omawianego pierwiastka w pks ($0,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) jest stosunkowo wysoka. W badaniach, jakie przeprowadzili Szyszlak-Bargłowicz i Piekarski [2009], zawartość ołowiu w biomasie ślazuwca pensylwańskiego była w przedziale $0,08\text{--}0,20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – są to wartości porównywalne z oznaczonymi w niniejszej pracy w pelecie ze słonecznika i pelecie ze słomy. Szymanowicz [2012] podaje znacznie większą rozpiętość zawartości ołowiu ($0,1\text{--}19,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), w różnych rodzajach biomasy wykorzystywanej energetycznie. Porównywalny zakres zawartości omawianego metalu podają Wisz i Matwiejew [2005], stwierdzili oni, że ołów w brykiecie drzewnym występował na poziomie $1,95 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w zrębkach w zakresie $2,0\text{--}6,93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w peletach stężenie tego metalu wynosiło $< 0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, w brykiecie ze słomy jego stężenie było na poziomie $18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W pracy Mundały i in. [2016] odnotowano znacznie wyższe zawartości ołowiu w zakresie $0,11\text{--}1,79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Mniejszym zróżnicowaniem w badanych próbach biomasy cechowały się zawartości mikroelementów, tj. miedzi ($V = 80\%$) i cynku ($V = 37\%$) (tab. 1). Najniższą zawartością cynku ($10,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.), charakteryzował się orzech palmowy. Biorąc pod uwagę duże rozproszenie tego pierwiastka i wysokie zawartości, w jakich występuje w środowisku, można stwierdzić, że jego stosunkowo wyrównane stężenia odnotowano w peletach ze słonecznika ($17,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) oraz peletach ze słomy ($14,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Wysokimi zawartościami tego metalu wyraźnie odbiegającymi od pozostałych charakteryzowały się brykiety drzewne ($27,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) oraz wytloki z oliwek ($26,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Dla porównania można przytoczyć stosunkowo wysoką zawartość cynku ($56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.), w słomie pszennej przeznaczonej na cele energetyczne oznaczoną w badaniach prowadzonych przez Mierzwę-Hersztek i in. [2014]. Szymanowicz [2012] podaje dla różnych rodzajów biomasy przeznaczonej na cele energetyczne znacznie większą rozpiętość zawartości cynku ($2,0\text{--}182,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Szyszlak-Bargłowicz i Piekarski [2009] stwierdzili stosunkowo wysoką zawartość tego metalu ($38,46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) w liściach ślazuwca pensylwańskiego. Kabała i in. [2010] podają, że zawartość cynku w różnych gatunkach roślin energetycznych uprawianych na glebach niezanieczyszczonych kształtowała się w bardzo szerokich granicach $40\text{--}150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Również zawartości oznaczone w wierzbie wiciowej uprawianej w sąsiedztwie składowiska odpadów energetycznych były znacznie wyższe: $51\text{--}96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. [Mundała i in. 2016]. W odniesieniu do normy [PN-EN 14961-1:2010] należy zauważyć, że zawartości referencyjne cynku dla wytlóków z oliwek, peletu ze słonecznika, peletu ze słomy i brykiety drzewnego zostały przekroczone. W przytaczanej normie brak jest wartości dopuszczalnej dla tego metalu w orzechu palmowym, przyjmując najostrożniejsze wartości podawane dla peletu ze słonecznika ($10,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) można stwierdzić, że zawartość cynku w pks ($11,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) jest nieznacznie przekroczona. Zawartość miedzi w badanych próbach biomasy kształtowała się w zakresie od $2,1 \text{ mg}$ do $23,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 1). Najwyższą zawartość tego metalu oznaczono w wytlókach z oliwek kilkakrotnie niższymi zawartościami miedzi w stosunku do wymienionej biomasy charakteryzował się pelet ze słonecznika ($9,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Oznaczona w tym materiale zawartość miedzi była porównywalna ze stężeniem w orzechu palmowym ($9,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Najniższe porównywalne zawartości omawianego metalu odnotowano w próbach peletu ze słomy ($2,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) oraz brykiety drzewnego ($2,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Zawartości miedzi

w wierzbie oznaczone przez Mundałę i in. [2016] były niższe od badanych 92,1–23,5 mg · kg⁻¹ s.m.). W odniesieniu do cytowanej normy należy zauważyć, że zawartości miedzi w wytlókach z oliwek, pelecie ze słonecznika, pelecie ze słomy oraz brykcie drzewnym przekroczyły wartości referencyjne. Podobnie jak dla wcześniej analizowanych metali, tak i dla miedzi w normie brak jest wartości referencyjnych dla orzecha palmowego. Biorąc najbardziej rygorystyczną referencyjną zawartość miedzi podawaną dla brykietu (2,0 mg · kg⁻¹ s.m.), można stwierdzić, że zawartość omawianego pierwiastka w pks jest stosunkowo wysoka. Kraszkiewicz [2010] badał zawartość miedzi w robinii akacjowej. Wymieniony autor stwierdził, że zawartości tego pierwiastka wahała się w granicach 0,55–1,23 mg · kg⁻¹ s.m. Wartości te są wyraźnie niższe od stężeń tego metalu w badanych próbach biomasy. W badaniach liści wierzby Jakubiak i Śliwka [2010], oznaczyli zawartość miedzi na poziomie 7,15 mg · kg⁻¹ s.m. Szymanowicz [2012], podaje, że zawartości omawianego pierwiastka w różnych typach biomasy energetycznej kształtowały się w szerokim zakresie 3,86–35,25 mg · kg⁻¹ s.m. Kabała i in. [2010] podają, że zawartość miedzi w roślinach energetycznych uprawianych na glebach niezanieczyszczonych kształtowała się w granicach 5–10 mg · kg⁻¹ s.m. Przedstawione wyniki badań własnych oraz dane literaturowe analiz różnych rodzajów biomasy wskazują, że podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych pierwiastków również zawartość miedzi charakteryzuje się stosunkowo dużą rozpiętością w zależności od rodzaju i miejsca pochodzenia tych materiałów. Energetyczne wykorzystywanie biomasy będzie w najbliższych latach jednym z podstawowych sposobów osiągnięcia wymaganego udziału energii produkowanej ze źródeł odnawialnych [Domański 2006, Wiese i Kujawski 2006, Kabała i in. 2010]. Obowiązek spalania biomasy z zasobów innych niż leśne oraz niezbyt dobrze rozwinięty rynek paliw odnawialnych zmuszają wytwórców energii do pozyskiwania biomasy agro pochodzącej z wielu różnych źródeł [Szymanowicz 2012]. Sprowadzanie tego rodzaju biomasy spoza granic Polski niesie w sobie potencjalne niebezpieczeństwo spalania w elektrowniach materiałów, które nie zawsze będą spełniały wymagania pod kątem zawartości pierwiastków śladowych. Właściwości chemiczne biomasy mają zasadniczy wpływ na skład emisji gazowych i pyłowych ale także przez skład chemiczny popiołów na ich utylizację.

WNIOSKI

1. Rodzaj analizowanej biomasy miał wpływ na zawartość kadmu, ołowiu miedzi i cynku.
2. Zawartości kadmu, ołowiu i miedzi w poszczególnych rodzajach biomasy cechowały się dużym zróżnicowaniem. Współczynnik zmienności dla tych metali wynosił odpowiednio 92% (Cd), 89% (Pb) i 80% (Cu). Zawartości cynku były średnio zróżnicowane ($V = 37\%$).
3. Zawartości kadmu w pelecie ze słomy i brykcie drzewnym przekraczały wartości typowe dla tych rodzajów biomasy zamieszczone w normie. W wytlókach z oliwek oraz pelecie ze słonecznika pierwiastek ten występował w zakresie wartości referencyjnych.
4. Zawartości ołowiu w wytlókach z oliwek, pelecie ze słonecznika, pelecie ze słomy i brykcie drzewnym nie przekraczały wartości typowych dla tych rodzajów biomasy.

5. Zawartości cynku i miedzi w wyłokach z oliwek, pelecie ze słonecznika, pelecie ze słomy i brykiecie drzewnym przekraczały zawartości typowe dla tych rodzajów biomasy zamieszczone w normie.
6. W normie nie zamieszczono wartości dla orzecha palmowego. W odniesieniu do pozostałych ocenianych rodzajów biomasy materiał ten cechował się najniższymi zawartościami kadmu i cynku oraz wysokimi zawartościami ołowiu i miedzi.

*

Praca badawcza sfinansowana z DS 3337/KEKOP/2016.

PIŚMIENNICTWO

- Bernedes, G, Hoogwijk, M, Van den Broek, R. (2003). The contribution of biomass in the future global energy supply a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy*, 25, 1–28.
- Domański, R., (2006). Źródła i konwersja energii w przyszłości w Polsce i na świecie. *Energetyka. Zeszyt Tematyczny*, IX, 9–12.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=PL>
- Emitor (2013). Emisja zanieczyszczeń środowiska w elektrowniach i elektrociepłowniach zawodowych. Agencja Rynku Energii, Warszawa.
- Erisson, K., Nilsson, L.J. (2006). Assessment of the potential biomass supply in Europe using a resource – focused approach. *Biomass and Bioenergy*, 30, 1–15.
- Główny Urząd Statystyczny (2015). Energia ze źródeł odnawialnych w 2014 r. Warszawa
- Jakubiak, M., Śliwka, M. (2010). Zmiany zawartości pierwiastków śladowych w wierzbach (*Salix viminalis*) pod wpływem stymulacji zrzesów światłem spójnym. *Proceed. ECOpole*, 4(2), 389–395.
- Kabała, C., Karczewska, A., Kozak, M. (2010). Przydatność roślin energetycznych do rekultywacji i zagospodarowania gleb zdegradowanych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu*, 576, Rolnictwo, 96, 97–117
- Kraszkwicz, A. (2010). Zawartość wybranych metali ciężkich w robinii akacjowej. *Probl. Inżyn. Roln.*, 2(10), 131–137.
- Król, D., Łach, J., Poskrobko, S. (2010). O niektórych problemach związanych z wykorzystaniem biomasy nieleśnej w energetyce. *Energetyka i Ekologia*, 1, 53–62.
- Mierzwa-Heresztek, M., Gondek, K., Orłowska, K. (2014). Ocena składu chemicznego stałego produktu termicznego przekształcenia wybranych materiałów organicznych. *Episteme*, 22, II, 1–6.
- Mundała, P., Szwałec, A. Kędzior, R. (2016). Zawartości Cd, Pb, Zn i Cu w pędach wierzby wiciowej (*Salix viminalis* L.) uprawianej w sąsiedztwie składowiska odpadów paleniskowych w aspekcie jej energetycznego wykorzystania. Praca niepublikowana, w recenzjach.
- Ociepa-Kubicka, A. (2015). Wykorzystanie biomasy w przedsiębiorstwach energetycznych. *Proceed. ECOpole*, 9(1), 279–286.
- Ostrowska, A., Gawliński, S., Szczubińska, Z. (1991). Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog. Wydawnictwo IOŚ, Warszawa.
- PN-EN 14961:2010. Biopaliwa stałe – specyfikacje paliw i klasy.

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 19 grudnia 2005 r. w sprawie szczegółowego zakresu obowiązków uzyskania i przedstawienia do umorzenia świadectw pochodzenia, uiszczenia opłaty zastępczej oraz zakupu energii elektrycznej i ciepła wytworzonych w odnawialnych źródłach energii. Dz.U. z 2005 r. Nr 261, poz. 2187.
- Szymanowicz, R. (2012). Właściwości fizykochemiczne paliw pochodzących ze źródeł odnawialnych. *Energetyka. Probl. Energet. i Gospod. Paliw.-Energet.*, 5, 230–235.
- Szyszlak-Bargłowicz, J., Piekarski, W. (2009). Zawartość wybranych pierwiastków metali ciężkich w biomasie słazowca pensylwańskiego (*Sida hermaphrodita Rusby*). *Ochr. Środ. Zas. Natur.*, 40, 357–364.
- Tworkowski, J., Szczukowski, S., Stolarski, M., (2006). Productivity and calorific value of willow (*Salix spp.*) biomass in relation to selected agronomical factors. [W:] *Alternative plants for sustainable agriculture*. Wydawnictwo IGR PAN, Poznań, 45–50.
- Wiese, J., Kujawski, O. (2006). Biogaz zyskuje na znaczeniu. *Czysta Energia*, 10(60), 1–4.
- Wisniewski, J., Matwiejew, A. (2005). Biomasa – badania w laboratorium w aspekcie przydatności do energetycznego spalania. *Energetyka*, 9, 631–636.

DIVERSITY OF Cd, Pb, Zn AND Cu CONTENT IN THE BIOMASS USED FOR ENERGY PURPOSES

Abstract. The combustion of coal, which is based on the Polish energy sector is accompanied by co-firing of biomass. The use of this renewable energy source can also carry risks arising from potential contamination with heavy metals biomass. The aim of the study was to estimate the contents of Cd, Pb, Zn and Cu in various types of biomass used to produce electricity in a Polish power station. The biomass mineralized in a dry method. The contents of the analysed elements were determined by FAAS. Type analysed biomass had an impact on the compactness of the investigated metals. The contents of cadmium, lead, zinc in different types of biomass were characterized by great diversity, the coefficient of variation was 92% (Cd), 89% (Pb) and 80% (Cu). The zinc variability was average ($V = 37\%$). Cadmium content in the pellet with straw and wood briquette and the content of zinc and copper in pomace oil, sunflower pellet, pellet, straw and wood briquette exceed typical values for these types of biomass contained in the standard.

Key words: burnable biomass, heavy metals

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 1.12.2016

Do cytowań – For citation: Szwałec, A., Mundała, P., Kędzior, R., Telk, M., Gawroński, P. (2016). Zróżnicowanie zawartości Cd, Pb, Zn i Cu w biomasie wykorzystywanej na cele energetyczne. *Acta. Sci. Pol., Formatio Circumiectus*, 15(4), 343–351.