

Andrzej Szczurek, Monika Maciejewska, Żaneta Zajiczek

Wykrywanie zanieczyszczeń lotnych pochodzących ze spalania płyt wiórowych z wykorzystaniem różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów

Przetwórstwo drewna, produkcja płyt wiórowych i drewnopochodnych oraz przemysł meblarski należą do najbardziej rozwijających się działów gospodarki w Polsce. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego [1], w pierwszym półroczu 2017 r. tartaki w Polsce wyprodukowały łącznie 1,560 mln m³ tarcicy. Według tego źródła, wysokość produkcji sklejek i płyt fornirowanych w tym samym czasie wyniosła 5,375 mln m³, a płyt wiórowych – 2,776 mln m³. Największy segment przemysłu drzewnego i materiałów drewnopochodnych stanowią płyty pilśniowe, których w pierwszym półroczu 2017 r. wyprodukowano 308,947 mln m². Negatywnym skutkiem rozwoju tej gałęzi gospodarki są powstające w dużej ilości odpady i związana z tym konieczność ich utylizacji [2]. Problem ten jest stosunkowo łatwy do rozwiązania, jeżeli pozostałości poprodukcyjne można zaklasyfikować jako biomasę. W takim przypadku odpady te stanowią cenne, łatwo dostępne, paliwo spalane w piecach energetycznych z odzyskiwaniem energii – na terenach zakładów produkcyjnych lub przez odbiorców indywidualnych. Problem znacząco się komplikuje, jeżeli odpady pochodzą z płyt wiórowych i drewnopochodnych.

Rynek płyt drewnopochodnych w Polsce charakteryzuje się niewielką grupą producentów po jednej stronie i wielotysięczną grupą odbiorców po drugiej [3]. W dwóch trzecich płyty te trafiają do branży meblarskiej, a blisko w jednej trzeciej do szeroko pojętego przemysłu drzewnego. Tylko kilka procent trafia do przemysłowego wykorzystania w innych branżach. Pozostałości z wytwarzania i obróbki płyt drewnopochodnych i drewna klejonego powstają w wielu zakładach należących do przemysłu drzewnego i meblarskiego. Pochodzą one zarówno z procesów rozdrabniania i sortowania surowca drzewnego, jak i z obróbki płyt drewnopochodnych, na przykład ich szlifowania, cięcia, frezowania. Technologia produkcji płyt drewnopochodnych polega na wykorzystaniu surowca drzewnego w postaci drewna okrągłego, odpadów (lub produktów ubocznych) z tartaków oraz drewna użytkowego (w Polsce w niewielkim zakresie) w postaci na przykład połamanych palet drewnianych. Surowiec ten jest odpowiednio rozdrabniany i sortowany do właściwych frakcji drzewnych, co zależy w dużym stopniu od rodzaju produkowanej płyty. Ten rodzaj produktów występuje w kilku odmianach [4, 5].

Płyty wiórowe (PB), zwane także płytami zrębkowymi, składają się z osuszonych zrębków, sklejonych za pomocą żywicy utwardzanej pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Zrębki pochodzą z drewna okrągłego, trocin, wiór, płatek oraz drewna odzyskanego z różnych źródeł. Można też wykorzystywać pozostałe materiały lignocelulozowe, takie jak zdrewniałe części lnu, konopi i podobne, niemniej jednak nie są to powszechnie stosowane surowce. Zrębki są osuszane w ogrzewanych suszarniach obrotowych, po czym następuje etap ich mieszania z żywicą i innymi dodatkami. Z nasączonych żywicą zrębków tworzy się kobierzec, utwardzany następnie w prasie gorącej pod wysokim ciśnieniem. Kobierzec składa się zwykle z co najmniej trzech warstw.

Płyta o wiórach zorientowanych (OSB) składa się z osuszanych zrębków sklejanых żywicą utwardzaną pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Proces produkcji jest podobny do produkcji płyt wiórowych. Podczas tworzenia kobierca wióry są układane w warstwach lub orientowane w co najmniej trzech prostopadłych do siebie warstwach. Płatki drzewne pochodzą wyłącznie z drewna okrągłego.

Płyta pilśniowa to popularne określenie płyt pilśniowych o średniej gęstości (MDF). O ile nie podano innego terminu, MDF obejmuje również LDF (płyty pilśniowe o niskiej gęstości) oraz HDF (płyty pilśniowe o wysokiej gęstości). Ten rodzaj płyt jest produkowany z osuszonych włókien drzewnych, które są sklepane żywicą utwardzaną pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Standardowa płyta jest jednowarstwowa. Włókna drzewne pochodzą głównie z drewna okrągłego, przerabianego na zrębki lub płatki i uszlachetnianego w procesie roztwarzania termomechanicznego. Do uszlachetnionych włókien mokrych dodaje się żywicę i dodatki, a następnie suszy je w suszarni rurowej. Formowanie kobierca oraz proces prasowania są w zasadzie takie same, jak przy produkcji płyt wiórowych i płyt o wiórach zorientowanych.

Płyty sztywne produkuje się z uszlachetnionych i osuszonych włókien drzewnych otrzymanych ze zrębków. Przygotowanie włókien drzewnych w drodze uszlachetnienia jest porównywalne z procesem stosowanym w przypadku innych płyt pilśniowych, w tym MDF. Żywicę stosuje się po osuszeniu, a kobierzec jest formowany w sposób podobny do tego, który występuje przy produkcji płyt MDF. Płyta jest prasowana w prasie wstępnej i utwardzana w prasie głównej. Utwardzanie odbywa się przez poddanie kobierca działaniu odpowiedniej ilości pary w celu lekkiego jej podgrzania. Prasa nie jest prasą wysokociśnieniową i ogrzewana, tak jak w przypadku innych płyt produkowanych

w procesie suchym. Niewielki wzrost temperatury oraz małe ilości wody powodują utwardzenie żywicy. Stosowaną żywicą jest wyłącznie pMDI (polimeryczny diizocyanian metylenodifenylu).

Płyta elastyczna – giętka, o małej gęstości (50 kg/m^3) – jest nowym produktem izolacyjnym, dopiero niedawno wprowadzonym na rynek. Do zwiększenia elastyczności i wytrzymałości płyt można stosować włókna alternatywne lub surowce niedrzewne oraz włókna dwuskładnikowe (często PP/PE). Płyty elastyczne produkuje się z włókien osuszanych zmieszanych z włóknami alternatywnymi, formowanymi i prasowanymi w procesie podobnym do produkcji płyt sztywnych. Można też formować kobierzec za pomocą aerodynamicznego złamywania maszynowego w sposób podobny do tego, jaki jest stosowany przy produkcji włóknin. Kobierzec jest utwardzany w piecach ogrzewanych powietrzem recykulowanym, na przykład z palnika gazowego. Włókna dwuskładnikowe działają jak spoiwo. Do produkcji płyt wiórowych, OSB, MDF, płyt sztywnych i elastycznych produkowanych w procesie suchym, stosuje się żywicę termoutwardzalną, najczęściej mocznikowo-formaldehydową, fenolowo-formaldehydową i melamino-formaldehydową, natomiast pMDI stosuje się jako żywicę główną wyłącznie w produkcji OSB, płyt sztywnych i elastycznych.

Płyta miękka (SB) jest to płyta pilśniowa produkowana w procesie mokrym, bardzo podobnym do produkcji papieru. Mokre włókna drzewne otrzymuje się poprzez rafinację zrębków z drewna niesezonowanego. Dodaje się do nich wodę i otrzymuje pulpę (masę włóknistą), która jest przepompowywana na sicie w celu uformowania kobierca, odwadniającego prasą kalandrową do zawartości frakcji suchej około 40%. Płyta jest następnie suszona w suszarniach taśmowych lub rolkowych jednopiętrowych i chłodzona na szafkach lub chłodni typu starboard. Jako dodatki stosuje się parafiny i lateks. Dodawanie żywicy nie jest konieczne, ponieważ lignina działa jak klej.

Płyta twarda (HB) jest produkowana z włókien drzewnych w procesie mokrym, podobnym do produkcji płyt miękkich. Po odwodnieniu, z mokrej masy włóknistej formowany jest kobierzec. Płyta jest utwardzana w prasie wielopiętrowej w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem, które nadaje jej charakterystyczny wzór sita Fourdrinier na spodzie i gładką, błyszczącą warstwę wierzchnią.

Z przedstawionego zestawienia wynika, że w stosowanych obecnie technologiach wytwarzania płyt drewnopochodnych głównym składnikiem jest drewno, które różni się od drewna surowego tym, że jest przetworzone mechanicznie i chemicznie. Substancje dodatkowe to przede wszystkim środki wiążące, czyli kleje spajające rozdrobnione drewno w panel oraz parafina, jako środek hydrofobowy. W przypadku powierzchniowo wykończonych płyt, jakie najczęściej wykorzystuje się do produkcji mebli, substancje dodatkowe występują również w powłoce pokrywającej surową płytę. Są to różnego rodzaju laminaty lub folie zawierające zwykle w swoim składzie zadrukowany, nasycony żywicą, papier. Wszystkie substancje dodatkowe stanowią w płycie na ogół nie więcej niż 10% jej masy. Z chemicznego punktu widzenia składniki te nie wprowadzają nowych pierwiastków do płyt drewnopochodnych. Składają się one bowiem z pierwiastków podstawowych, z jakich złożone jest naturalne drewno, czyli z węgla, wodoru, tlenu i azotu. Względem drewna surowego płyty drewnopochodne wykazują się jedynie większą zawartością

azotu. Nie należy jednak zapominać, że dodatki w postaci żywic klejowych w istotnym stopniu wpływają na proces spalania, a tym samym znacząco zmieniają skład gazów powstających w tym procesie.

Z powodu dodatku żywic klejowych do frakcji drewna, organy samorządu terytorialnego, które rozpatrują wnioski o wydanie pozwoleń środowiskowych (sektorowych lub zintegrowanych), nie traktują takich odpadów jako biomas. Obowiązujący katalog odpadów [6] klasyfikuje odpady z przetwórstwa drewna oraz przetwórstwa płyt, mebli, masy celulozowej, papieru i tektury do grupy kodowej 03. Pod numerem kodowym 03 01 01 wyszczególnione są odpady kory i korka, pod numerem 03 01 04* wymienione są trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i fornir zawierające substancje niebezpieczne, natomiast numer kodowy 03 01 05 obejmuje takie odpady, jak trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i forniry, inne niż wymienione w kodzie 03 01 04*. W katalogu odpadów nie wymieniono produktów płytowych, takich jak płyty pilśniowe produkowane metodą mokrą, sklejka, płyty OSB i MDF, a ściślej LDF, MDF, HDF (płyty pilśniowe o małej, średniej i dużej gęstości, formowane metodą suchą).

W świetle obowiązujących uregulowań prawnych należy stwierdzić, że w piecach i kotłowniach domowych mogą zostać spalane wyłącznie następujące odpady:

- z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli (odpady kory i korka; trociny, wióry, ścinki, drewno z wyłączeniem trocin, wiórów i ścinek pochodzących z obróbki płyt wiórowych),
- z produkcji oraz przetwórstwa masy celulozowej, papieru i tektury (odpady z kory i drewna),
- opakowania z drewna.

Spalanie odpadów o kodach 03 01 04* oraz 03 01 05 dopuszczalne jest jedynie w instalacjach, których funkcjonowanie musi spełnić szereg wymagań wynikających z odpowiednich rozporządzeń [7, 8], które dotyczą przede wszystkim warunków prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. W kotłach przeznaczonych do spalania odpadów z płyt wiórowych i drewnopodobnych temperatura gazów powstających w wyniku spalania nawet w najbardziej niekorzystnych warunkach musi być utrzymywana przez co najmniej dwie sekundy na poziomie nie niższym niż:

- 1100°C (odpady zawierające powyżej 1% związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor),
- 850°C (odpady zawierające do 1% związków chlorowcoorganicznych przeliczonych na chlor).

Ponadto termiczna przeróbka odpadów powinna zapewnić odpowiedni poziom ich przekształcenia, wyrażony jako maksymalna zawartość nieutlenionych związków organicznych, której miernikiem mogą być oznaczane zgodnie z Polskimi Normami:

- całkowita zawartość węgla organicznego w żużlach i popiołach paleniskowych nieprzekraczająca 3%,
- strata przy prażeniu żużli i popiołów paleniskowych, która powinna być mniejsza niż 5% (w odniesieniu do suchej masy).

Instalacje lub urządzenia do termicznego przekształcania odpadów należy wyposażyć w następujące elementy:

- co najmniej jeden włączający się automatycznie palnik pomocniczy do stałego utrzymywania wymaganej temperatury procesu oraz wspomaganie jego rozruchu i zatrzymania (palnik ten wspomaga proces tak długo, aż w komorze spalania będą pozostawać wyłącznie nieprzekształcone odpady),

- automatyczny system podawania odpadów, pozwalający na zatrzymanie ich podawania podczas rozruchu do czasu osiągnięcia wymaganej temperatury, a także w trakcie procesu, w przypadku nieosiągnięcia wymaganej temperatury lub przekroczenia dopuszczalnych wartości emisji,

- urządzenia techniczne do odprowadzania gazów spalinowych, gwarantujące dotrzymanie norm emisyjnych, a także odzyskanie energii powstającej w procesie termicznego przekształcania odpadów, jeżeli stosowany rodzaj instalacji lub urządzenia to umożliwia,

- urządzenia techniczne do ochrony gleby i ziemi oraz wód powierzchniowych i podziemnych,

- urządzenia techniczne do gromadzenia suchych pozostałości poprocesowych.

Podczas prowadzenia procesu, w komorze spalania lub dopalania, powinny być wykonywane ciągłe pomiary:

- temperatury gazów spalinowych, mierzonej w pobliżu ściany wewnętrznej, w sposób eliminujący wpływ promieniowania cieplnego płomienia,

- zawartości tlenu w gazach spalinowych,

- ciśnienia gazów spalinowych.

Przemysł płyt drewnopochodnych w Polsce jest jednym z najnowocześniejszych w Europie, a także w świecie. Nie można jednak stwierdzić, że problem utylizacji odpadów z tego rodzaju produkcji został rozwiązany. Piece i kotłownie domowe nie spełniają wymagań dotyczących instalacji termicznego przekształcania odpadów. Odnosi się to przede wszystkim do dotrzymywania standardów emisyjnych. Dlatego utylizacja odpadów z płyt wiórowych i drewnopodobnych w takich instalacjach jest niedopuszczalna. Niestety w Polsce często dochodzi do łamania obowiązującego w tej dziedzinie prawa. Taki stan rzeczy wynika przede wszystkim z właściwości płyt wiórowych i drewnopodobnych. Na przykład bardzo popularna płyta MDF wykonana jest w 88% z sosny lub jodły. Ponadto w jej skład wchodzi klej aminowy (10%) i dodatki typu utwardzacz, emulsja i woda, nieprzekraczające 2%. W tym wyrobie nie ma związków chlorowcopochodnych i środków ochrony drewna. Wartość opałowa płyt MDF wynosi 18,22 MJ/kg, co oznacza, że stanowią one dla wielu ludzi atrakcyjne źródło energii. Zbliżone właściwości mają płyty wiórowe, do produkcji których wykorzystuje się wióry drewna sosnowego i świerkowego (85%), żywicę klejową mocznikowo-formaldehydową, środek hydrofobowy i papier dekoracyjny. Wartość opałowa takiego produktu wynosi 16,61 MJ/kg.

Spalanie odpadów z płyt wiórowych i drewnopodobnych skutkuje wprowadzaniem do atmosfery niebezpiecznych zanieczyszczeń. Proces ten jest szczególnie groźny, ponieważ zachodzi w warunkach tak zwanej niskiej emisji. Dlatego bardzo ważna jest możliwość detekcji emisji zanieczyszczeń pochodzących ze spalania płyt wiórowych i drewnopodobnych w instalacjach nie przeznaczonych do tego typu zadań. W praktyce osiągnięcie tak postawionego celu nie jest łatwe. Trudności wynikają głównie z cech dostępnej aparatury pomiarowej. Oferowany obecnie sprzęt analityczny przeznaczony jest przede wszystkim do pracy w warunkach laboratoryjnych. Jego podstawową funkcją jest analiza jakościowa i ilościowa próbek. Do wykonania takiego zadania niezbędny jest odpowiedni układ pomiarowy. W większości przypadków powoduje on wysoką cenę przyrządu, a także znaczące koszty związane z jego użytkowaniem. Stąd w inżynierii środowiska występuje silna potrzeba stworzenia nowej generacji instrumentów pomiarowych, charakteryzujących się atrakcyjną ceną, prostą

obsługą, możliwością pracy w terenie, szybkim dostarczeniem łatwo zrozumiałej informacji o badanym obiekcie, nawet jeżeli emitowane zanieczyszczenia są złożone pod względem chemicznym.

Cel i zakres badań

Celem pracy było przedstawienie wyników badań przyrządu działającego na podstawie metody różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów, który został użyty do detekcji zanieczyszczeń emitowanych ze spalania płyt wiórowych w kotle nieprzeznaczonym do utylizacji tego typu odpadów. W pracy przyjęto założenie, że detekcja emisji będzie odbywała się na podstawie zmian spektrum, do których doszło na skutek jednoczesnego i kolektywnego działania różnych związków powstających w czasie spalania płyt drewnopodobnych. Spektrum jest dwuwymiarową macierzą odpowiedzi spektrometru, zarejestrowanych – przy odpowiednio dobranych parametrach realizacji pomiaru – przez urządzenie. Przyjmując takie założenie brano pod uwagę złożony i zmienny w czasie charakter badanych emisji – właśnie ta właściwość uniemożliwia uzyskanie dobrego jakościowo-ilościowego opisu zachodzących zjawisk, w następujących po sobie krótkich przedziałach czasu. Prezentowana praca zapoczątkowała badania, które mają na celu znalezienie metody umożliwiającej detekcję niepożądanych emisji na podstawie odpowiednio wygenerowanej odpowiedzi przyrządu, a nie w wyniku wyznaczenia stężenia markera. Takie wskaźnikowe podejście może mieć duże znaczenie praktyczne, głównie z powodu szybkości, z jaką otrzymywana jest informacja łatwa do zrozumienia i wykorzystania.

Materiały i metody

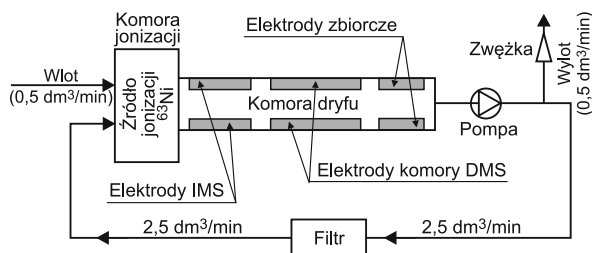
Spektrometria ruchliwości jonów

Spektrometrię ruchliwości jonów (ion mobility spectrometry – IMS) można zastosować do charakteryzowania próbek gazu [9, 10]. Metoda ta wykorzystuje zjawisko ruchu jonów w polu elektrycznym w atmosferze gazowej, które powstają w wyniku jonizacji cząsteczek badanego gazu [11]. Podstawową wersją spektrometrii ruchliwości jonów jest liniowa odmiana tej techniki. Wykorzystuje ona zjawisko ruchu jonów w stałym, niewielkim polu elektrycznym 150÷400 V/cm. Ruch jonów w takich warunkach charakteryzuje tak zwana prędkość dryfu, która zależy od wielu czynników, takich jak ładunek, masa i rozmiary jonów, rodzaj gazu nośnego, temperatura i ciśnienie w strefie dryfu. Jeżeli wszystkie czynniki niezwiązane z jonami są ustalone, to prędkość dryfu wskazuje na rodzaj jonu. Wynikiem pomiaru z zastosowaniem spektrometrii liniowej jest jednowymiarowe spektrum, które składa się z odpowiedzi elektrody zbiorczej w funkcji czasu. Układ pików na tym spektrum zależy od składu jakościowego badanego gazu. Intensywność odpowiedzi detektora jest z kolei zależna od liczby jonów danego rodzaju, a zatem od stężenia ich prekursorów w badanym gazie.

Obiecującą odmianą rozważanej techniki jest różnicowa spektrometria ruchliwości jonów (differential ion mobility spectrometry – DMS). Podstawą charakteryzowania jonów są różnice ich ruchliwości w słabym i silnym polu elektrycznym. W urządzeniu pomiarowym, w kierunku poprzecznym do ruchu gazu w strefie dryfu, wytwarzane jest zmienne pole elektryczne o dużej amplitudzie i częstotliwości.

Ze względu na asymetrię przebiegu napięcia generującego pole (napięcie rozdzielające – SV) wiązka jonów odchyła się. Aby umożliwić dotarcie jonów do elektrody zbiorczej stosuje się niewielkie stałe napięcie (napięcie kompensujące – CV), które przeciwdziała dryfowi. Jony, ze względu na swoje właściwości, różniące się prędkością dryfu, docierają do elektrody zbiorczej przy różnych napięciach kompensujących. Wynikiem pomiaru różnicowym spektrometrem ruchliwości jonów jest dwuwymiarowe spektrum, które składa się z odpowiedzi elektrody zbiorczej zarejestrowanych w funkcji dwóch napięć – SV i CV. Spektrum to odzwierciedla skład jakościowy oraz ilościowy badanej próbki. Intensywność odpowiedzi elektrody zbiorczej w rejonach spektrum związanych z określonymi jonami wykazuje związek ze stężeniem jonów w próbce, a zatem i ze stężeniem w badanej próbce cząsteczek substancji, z której te jony powstały.

W badaniach zastosowano prototypowy spektrometr ruchliwości jonów, którego konstrukcja powstała w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii. Schemat ideowy urządzenia przedstawiono na rysunku 1. W przyrządzie tym do jonizacji gazu służy elektroda niklowa pokryta nikiem radioaktywnym ^{63}Ni , która emituje promieniowanie β . Amplituda napięcia rozdzielającego (SV) wynosi od 50 V do 1600 V, natomiast amplituda napięcia kompensującego (CV) wynosi od –30 V do 8 V. Odległość między elektrodami w strefie dryfu jest równa 0,5 mm. Jony dodatnie i ujemne są neutralizowane równocześnie, lecz na osobnych elektrodach zbiorczych. Przepływ wewnętrzny w przyrządzie wynosił $2,5 \text{ dm}^3/\text{min}$, strumień próbki gazu dostarczanej do urządzenia podczas pomiaru – $0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$, a czas rejestracji spektrum – 30 s.



Rys. 1. Schemat ideowy spektrometru różnicowej ruchliwości jonów (DMS)

Fig. 1. Overview diagram of differential ion mobility spectrometer (DMS)

Wzorzec odpowiedzi różnicowego spektrometru ruchliwości jonów na emisję zanieczyszczeń ze spalania płyty wiórowej

Spektrum DMS jest macierzą $R=[r_{(i,j)}]$, w której $r_{(i,j)}$ to odpowiedź elektrody zbiorczej zarejestrowana przy określonej kombinacji napięcia rozdzielającego ($SV \in \{SV_i\}$, $i=1, \dots, n$) oraz kompensującego ($CV \in \{CV_j\}$, $j=1, \dots, m$). W pracy zaproponowano metodę identyfikacji kombinacji napięć (SV, CV), przy których rejestrowana jest duża zmiana sygnału pomiarowego pod wpływem występowania w badanym powietrzu określonej mieszaniny substancji. Tego rodzaju kombinacje (SV, CV) określono jako kombinacje wskaźnikowe. Podstawą ich identyfikacji były:

- spektra odniesienia, czyli spektra DMS w przypadku powietrza, które nie zawiera określonej mieszaniny substancji w ilości przekraczającej wyraźnie próg detekcji,
- spektra odpowiedzi, czyli spektra DMS w przypadku powietrza, które zawiera określoną mieszaninę substancji.

Jeżeli $R_0=[r_{0(i,j)}]$ oznacza spektrum odniesienia, zaś $R_k=[r_{r(i,j)}]$ spektrum odpowiedzi, to podstawą do oceny poszczególnych kombinacji napięć rozdzielającego i kompensującego (SV_i, CV_j) jest różnica $\Delta r_{(i,j)}=r_{r(i,j)}-r_{0(i,j)}$. Kombinację (SV_i, CV_j) uznaje się za wskaźnikową, jeżeli $\Delta r_{k(i,j)} > p$ (p oznacza arbitralnie przyjęty próg).

W niniejszej pracy przez spektrum odniesienia rozumiane jest spektrum DMS zarejestrowane w warunkach, gdy punkt pomiarowy nie znajdował się pod wpływem emisji ze spalania płyty, natomiast przez spektrum odpowiedzi rozumiane jest spektrum DMS zarejestrowane w warunkach, gdy punkt znajdował się pod wpływem emisji. Identyfikację wskaźnikowych kombinacji (SV, CV) wykonano na podstawie wielokrotnych pomiarów wykonanych w kilku punktach pomiarowych. Przyjęto, że zbiór kombinacji wskaźnikowych stanowiła część wspólna zestawów wskaźnikowych kombinacji (SV, CV) wyłonionych na podstawie poszczególnych pomiarów.

Jako podstawę do opracowania wzorca odpowiedzi DMS na emisję ze spalania płyty przyjęto wartości odpowiedzi spektrometru różnicowej ruchliwości jonów, zarejestrowane przy poszczególnych wskaźnikowych kombinacjach napięć. Podstawowym elementem w opracowaniu wzorca był zbiór różnic $\Delta r_{(i,j)}$, skojarzony z pojedynczą wskaźnikową kombinacją napięć (SV_i, CV_j). Do zbioru tego należały wyniki pomiarów wykonanych we wszystkich punktach pomiarowych przy tej kombinacji. Posłużono się statystyką opisową zbioru, która obejmowała medianę, 25. i 75. percentyl, wartość minimalną i maksymalną oraz wartości skrajne. Wzorzec stanowił uporządkowany zbiór statystyk otrzymanych podczas wszystkich kombinacji (SV, CV) należących do zbioru kombinacji wskaźnikowych.

Detektor fotojonizacyjny

Detektory fotojonizacyjne (photoionization detector – PID) są zalecane do oznaczeń stopnia zanieczyszczenia środowiska. W detektorach tego rodzaju stosuje się promieniowanie o różnych długościach fali z zakresu nadfioletu w celu zjonizowania badanej próbki gazu. Jonizacji ulegają te cząsteczki, których energia jonizacji nie jest większa od energii promieniowania. Powstałe jony przemieszczają się w komorze jonizacyjnej przyrządu w kierunku odpowiednich elektrod. Natężenie rejestrowanego prądu elektrycznego jest skorelowane ze stężeniem wszystkich związków chemicznych, które ulegają jonizacji.

W badaniach zastosowano przenośny detektor PID TIGER. Jest to urządzenie z lampą kryptonową 10,6 eV o następującej charakterystyce pomiarowej: zakres pomiarowy do 20000 ppm, czułość minimalna 0,001 ppm (1 ppb), dokładność $\pm 5\%$ wartości wyświetlanej, \pm jedna cyfra, czas odpowiedzi < 2 s. Strumień gazu przepływającego przez przyrząd wynosił $220 \text{ cm}^3/\text{min}$ w warunkach rzeczywistych. Standardowa kalibracja została wykonywana za pomocą izobutylenu o stężeniu 100 ppm.

Przebieg eksperymentu

Eksperyment polegał na pomiarze jakości powietrza zewnętrznego w sąsiedztwie źródła emisji, przy czym jako spalany materiał wybrano płytę wiórową typu OSB/3 o grubości 6–32 mm. Zgodnie z atestem higienicznym [12], produkt ten zawiera wióry drewna, żywicę mocznikowo-melaminowo-formaldehydową, sole amonowe, amidowe i azotanowe oraz izocyjaniany. Według deklaracji właściwości użytkowych [13], klasa emisji formaldehydu z tej

plyty to E1 (EN 120 oraz EN 7171-1). Pocięta na kawałki płyta (150×200×18mm) była spalana w stalowym piecu kominkowym typu Ackerman PW2. W celu utrzymania równomierności spalania, do paleniska dokładano jeden kawałek płyty co około 10min. Spaliny wyprowadzane były do powietrza przez emitor stalowy o wysokości 3m. Pomiary jakości powietrza zewnętrznego wykonano w czterech punktach rozmieszczonych na obwodzie okręgu o średnicy 20m, którego środkiem był emitor (w układzie tarczy zegara północ-południe, punkt P1 był na godz. 6:15, P2 – 8:15, P3 – 10:15, P4 – 1:30). We wszystkich punktach pomiary wykonano na wysokości 1,6m od poziomu terenu.

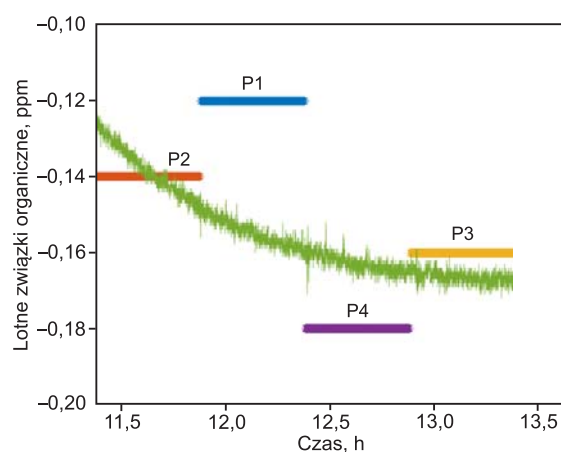
Pomiary z użyciem techniki DMS były wykonywane na bieżąco w trybie okresowym. Przyrząd pomiarowy znajdował się w pomieszczeniu, do którego próbki powietrza transportowano z punktów pomiarowych przewodami polietylenowymi. Pobór próbek z poszczególnych punktów pomiarowych następował sekwencyjnie, przy czym kolejność punktów w obrębie każdej sekwencji była następująca: P1 → P2 → P3 → P4. Przełączanie między kolejnymi punktami pomiarowymi następowało co około 2min. Podczas pobierania próbek powietrza z jednego punktu pomiarowego rejestrowano co najmniej trzy spektra różnicowej ruchliwości jonów. Pierwszą sekwencję pomiarową wykonano bezpośrednio przed rozpoczęciem spalania płyty, natomiast pozostałe 16 sekwencji zrealizowano podczas jej spalania. Drugą sekwencję pomiarową rozpoczęto po upływie godziny od rozpalenia.

Pomiary techniką PID były wykonywane na miejscu w trybie ciągłym. Przyrząd pomiarowy umieszczano w jednym punkcie pomiarowym, gdzie rejestrowano wyniki pomiarów przez 30min, a następnie przenoszono go do innego punktu pomiarowego. Kolejność punktów była następująca: P2 → P1 → P4 → P3. Cały eksperyment trwał około 4h, podczas których rejestrowano dodatkowo temperaturę i wilgotność powietrza zewnętrznego (średnia 30-minutowa) oraz dokonywano oszacowania kierunku i prędkości wiatru w odstępach około 15min.

Dyskusja wyników

Na rysunku 2 pokazano wyniki pomiarów wykonanych detektorem fotojonizacyjnym (PID) w warunkach, gdy w badanym powietrzu znajdowały się substancje pochodzące z emisji zanieczyszczeń ze spalania płyty wiórowej. Jak wynika z tego wykresu, wskazania przyrządu były ujemne w całym czasie ekspozycji na badane powietrze. Tego rodzaju wyniki pomiarów wskazują na nieprzydatność przyrządu PID do detekcji zanieczyszczeń emitowanych podczas spalania płyty wiórowej (przed sesją pomiarową przyrząd skalibrowano zgodnie z instrukcją producenta).

Spektra różnicowej ruchliwości jonów dodatnich (DMS) w powietrzu zewnętrznym, zarejestrowane przed rozpoczęciem spalania płyty wiórowej, pokazano na rysunku 3. Były one traktowane jako spektra odniesienia w poszczególnych punktach pomiarowych, ponieważ oddają stan powietrza będący wynikiem łącznego oddziaływania wszystkich innych czynników niż emisja ze spalania płyty. Wspólnym elementem występującym na wszystkich spektrach jest biegnąca po łuku linia podwyższonej wartości sygnału pomiarowego. Jej początek ma współrzędne $SV=150V$ i $CV=0$, zaś koniec $SV=1400V$ i $CV=-30V$. Linia ta pochodzi od tak zwanych jonów reagenta $H^+(H_2O)_n$ (reactant ion peak – RIP). Na spektrach widoczne jest również jej odgałęzienie, odchylone w kierunku wyższego



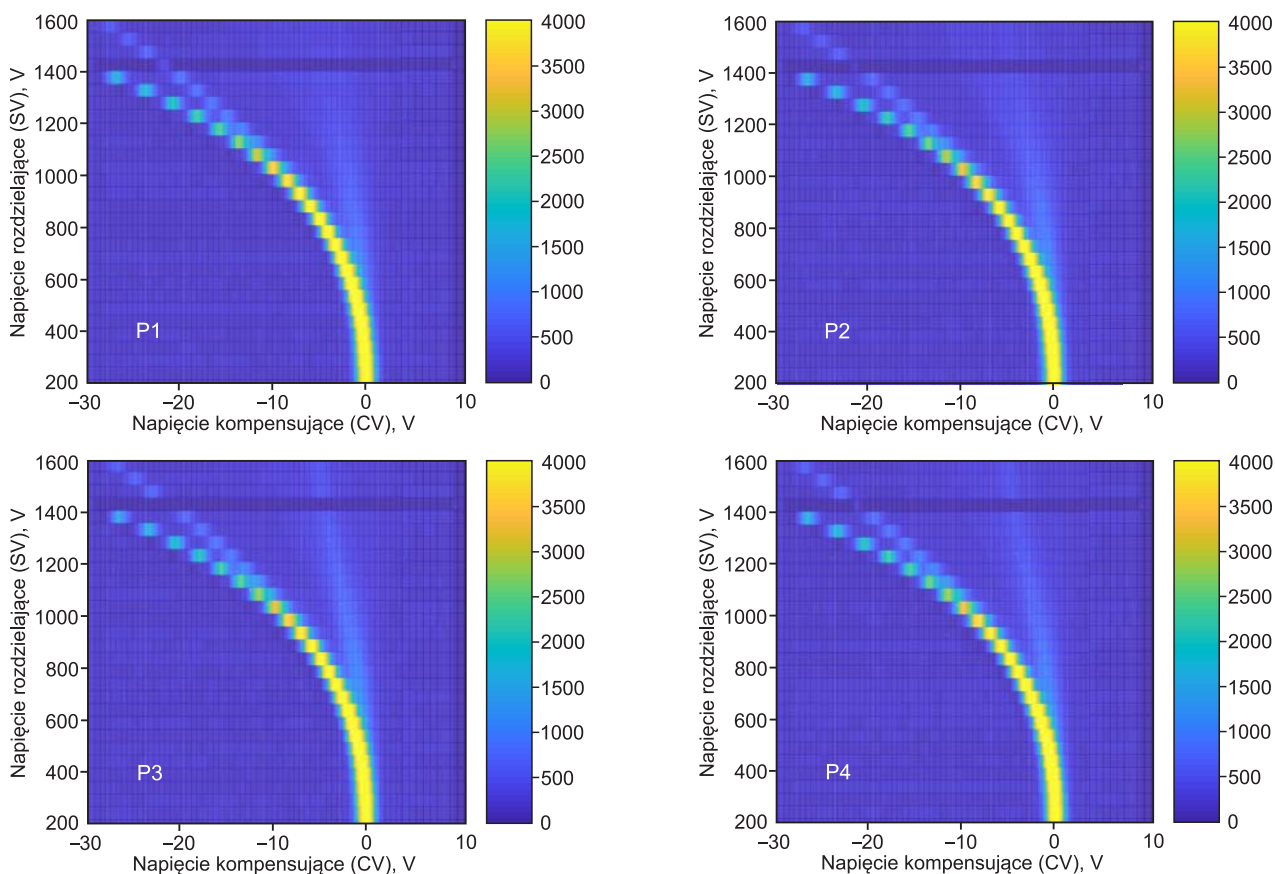
Rys. 2. Wyniki pomiarów jakości powietrza podczas spalania płyty wiórowej z zastosowaniem detektora fotojonizacyjnego (PID)

Fig. 2. Results of outdoor air quality measurements by photoionization detector (PID) during chipboard combustion

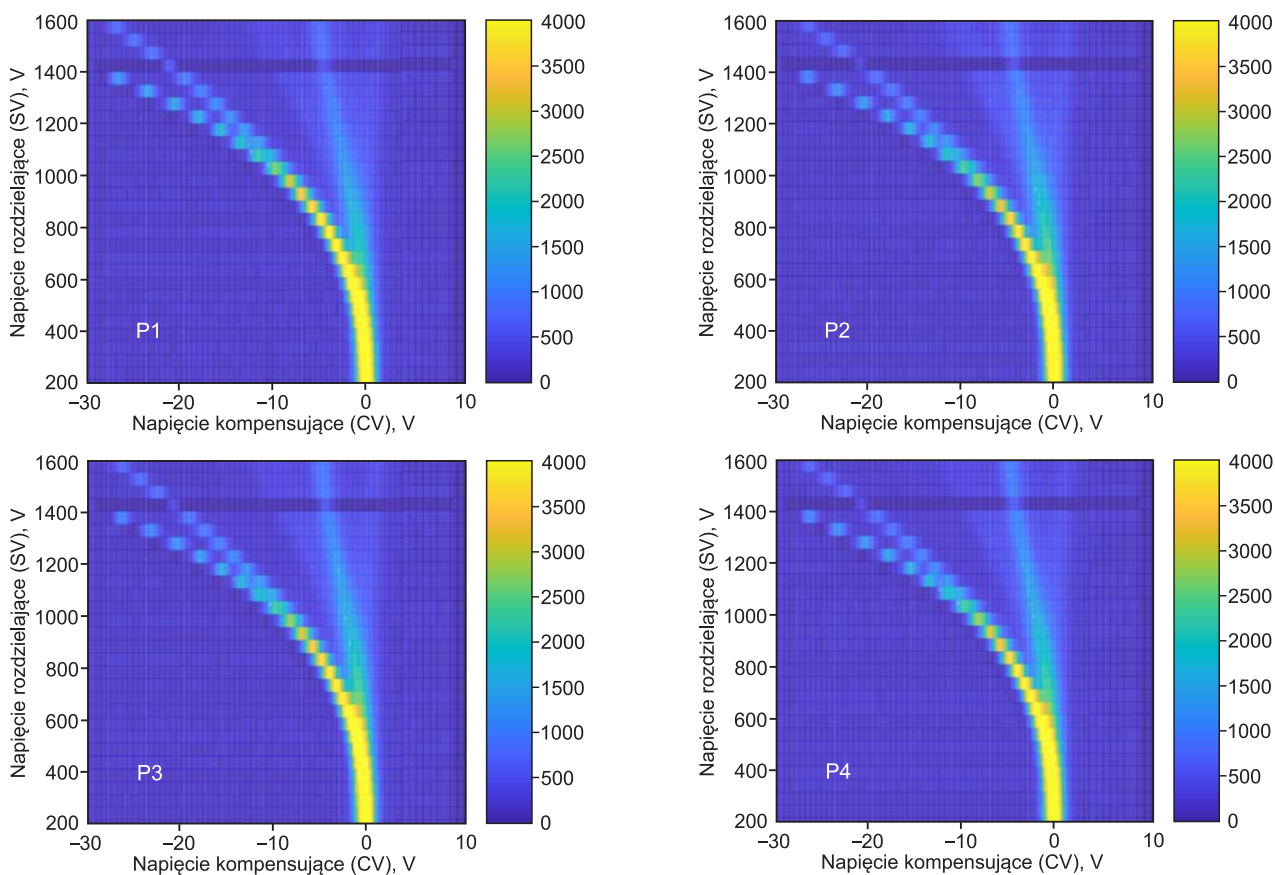
napięcia rozdzielającego. Pochodzi ono od protonowanego monomeru $MH^+(H_2O)_n$ nieznannej substancji M obecnej w powietrzu, wykazującej silne powinowactwo do jonów reagenta. Obie linie są stałymi elementami spektrów DMS, związanymi z obecnością w powietrzu pary wodnej. Występują one na wszystkich spektrach zarejestrowanych podczas eksperymentu, zarówno gdy nie występowała emisja ze spalania płyty do powietrza, jak również gdy miała ona miejsce. Oprócz tych elementów na spektrach przedstawionych na rysunku 3 można stwierdzić niewielki wzrost sygnału w zakresie napięć $CV \in (-5V, 0V)$ i $SV \in (600V, 1600V)$.

Na rysunku 4 przedstawiono spektra różnicowej ruchliwości jonów dodatnich w powietrzu zewnętrznym zarejestrowane w czterech punktach pomiarowych podczas występowania emisji ze spalania płyty po upływie około 2,5h od jej rozpoczęcia. Podobieństwo wyników pomiarów DMS we wszystkich punktach pomiarowych wskazuje na obecność podobnych substancji w powietrzu w tych punktach. Emisja ze spalania płyty była jedynym wspólnym czynnikiem, który wpływał na skład chemiczny powietrza we wszystkich punktach pomiarowych. Zaobserwowane zmiany spektrów, w stosunku do spektrów odniesienia (rys. 3), można uznać za wywołane gazami pochodzącymi ze spalania płyty. Na spektrach przedstawionych na rysunku 4, w zakresie napięć $CV \in (-5V, 0V)$ i $SV \in (600V, 1600V)$ widoczny jest obszar wyższych wartości odpowiedzi przyrządu, który jest interesujący z punktu widzenia detekcji emisji ze spalania płyty.

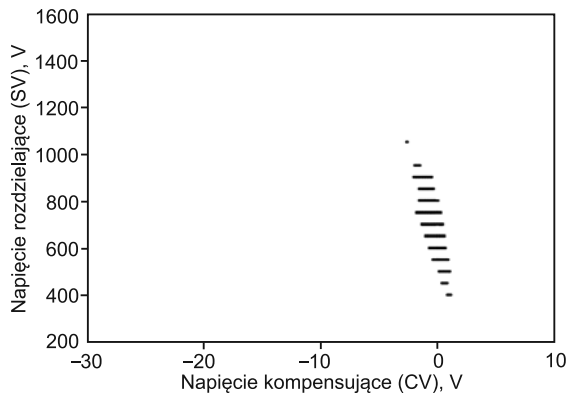
Na rysunku 5 przedstawiono wyniki analizy mającej na celu wyznaczenie wskaźnikowych kombinacji napięć (SV, CV). W wypadku tych kombinacji, wzrost sygnału pomiarowego pod wpływem ekspozycji na powietrze zawierające substancje pochodzące ze spalania płyty w stosunku do powietrza odniesienia ($\Delta r_{k(i,j)}$) był większy niż zadany próg. W pracy zaprezentowano wyniki analizy przy progu równym 95. percentylowi wszystkich $\Delta r_{k(i,j)}$ w danym spektrum odpowiedzi. Pokazany na rysunku 5 zbiór kombinacji wskaźnikowych (SV, CV) był częścią wspólną zbiorów wyznaczonych na podstawie wszystkich wyników pomiaru uzyskanych w czterech punktach pomiarowych. Interesujący fragment spektrum liczył 205 elementów o współrzędnych w zakresie napięć $CV \in (-2,5391V, 1,0977V)$ i $SV \in (400V, 1050V)$. Należy wspomnieć, że zmiana progu wpływa na rozmiar zbioru kombinacji wskaźnikowych.



Rys. 3. Spektra różnicowej ruchliwości jonów dodatnich (DMS) przed rozpoczęciem spalania płyty wiórowej
Fig. 3. Positive ion differential mobility spectra (DMS) prior to chipboard combustion



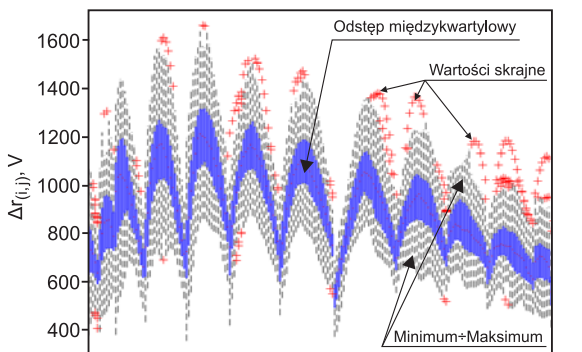
Rys. 4. Spektra różnicowej ruchliwości jonów dodatnich (DMS) po upływie około 2,5 h od rozpoczęcia spalania płyty
Fig. 4. Positive ion differential mobility spectra (DMS) after about 2.5 hours of chipboard combustion



Rys. 5. Wskaźnikowe kombinacje napięć rozdzielającego i kompensującego (SV, CV)

Fig. 5. Indicator combinations of separation and compensation voltages (CV, CV)

Wzorec odpowiedzi różnicowego spektrometru ruchliwości jonów w powietrzu zawierającym substancje pochodzące z emisji ze spalania płyty pokazano na rysunku 6. Wzorec ten przedstawia informację o cechach odpowiedzi DMS, które są charakterystycznym wynikiem pomiaru w tego rodzaju powietrzu. Wzorec opracowano na podstawie zbioru odpowiedzi rejestrowanych przy kombinacjach wskaźnikowych (SV, CV). W każdym zbiorze wyznaczono medianę, odstęp międzykwartylowy oraz pełen zakres wartości sygnału pomiarowego w postaci wykresu pudełkowego. Wzorec odnosił się do uporządkowanego zbioru kombinacji wskaźnikowych. Poszczególne „grzbiety” dotyczą napięć rozdzielających, kolejno począwszy od 400 V do 1050 V, co 50 V. Odpowiadające im zakresy napięć kompensujących można odczytać z rysunku 5.



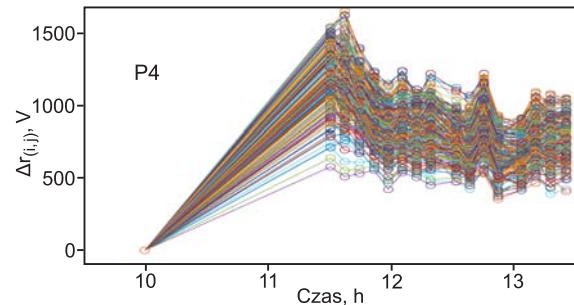
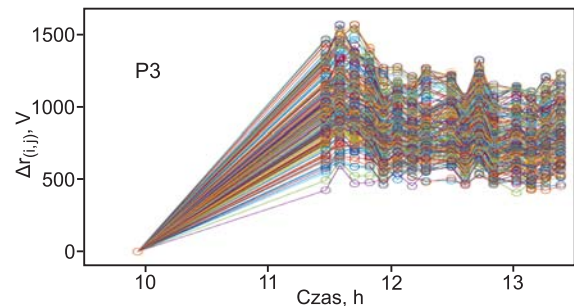
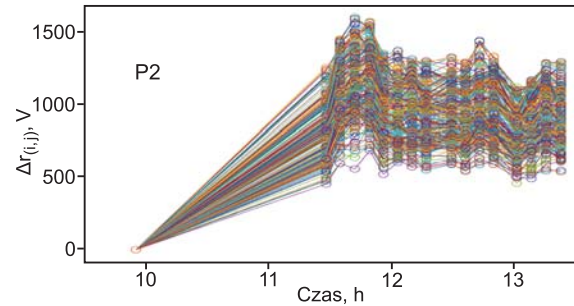
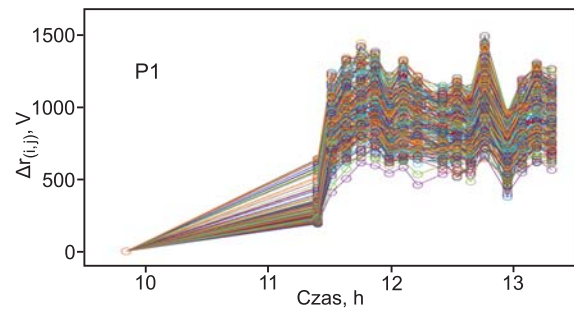
Uporządkowany szereg wskaźnikowych kombinacji (SV, CV)

Rys. 6. Wzorec odpowiedzi DMS na substancje emitowane ze spalania płyty wiórowej

Fig. 6. Pattern of DMS response to substances emitted from chipboard combustion

Spektra DMS zarejestrowane w dowolnym momencie podczas trwania emisji ze spalania płyty przynależą do wzorca przedstawionego na rysunku 6, zaś spektra zarejestrowane w warunkach braku emisji nie przynależą do niego. Istotą wzorca jest charakterystyczny kształt odpowiedzi DMS widoczny w uporządkowanym zbiorze kombinacji wskaźnikowych (CV, SV). Niezerowa rozpiętość wzorca w kierunku pionowym wskazuje na zróżnicowanie odpowiedzi przyrządu w grupie pomiarów wykonywanych w ramach eksperymentu przy tych kombinacjach.

Sygnały DMS, rejestrowane przy wskaźnikowych kombinacjach napięć (CV, SV), w określonym punkcie pomiarowym, wykazywały zmienność w czasie eksperymentu, co pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Odpowiedzi DMS w punktach pomiarowych podczas eksperymentu (odpowiedzi dotyczą wskaźnikowych kombinacji napięć (SV, CV))

Fig. 7. DMS response at measurement points during experiment (responses refer to indicator voltage combinations (SV, CV))

Przede wszystkim należy zauważyć istotną różnicę między pierwszym wynikiem pomiaru a pozostałymi. Pierwszy pomiar wykonano w powietrzu niepozostającym pod wpływem emisji ze spalania płyty, natomiast pozostałe dane pomiarowe zebrano wówczas, gdy powietrze było poddane takiemu wpływowi. Wyniki pomiarów w określonym punkcie czasie trwania emisji również wykazywały zmienność. Jak wynika z porównania wykresów odnoszących się do poszczególnych punktów pomiarowych (rys. 7), występowało dodatkowo zróżnicowanie przestrzenne rejestrowanych wartości. Zmienność czasowa wyników pomiaru DMS była związana przede wszystkim z nierównomiernością spalania, a zatem i emisji substancji z tego procesu w czasie. Druga grupa czynników, która odgrywała rolę zarówno w aspekcie czasowym, jak i przestrzennym była związana z warunkami rozprzestrzeniania zanieczyszczeń

w powietrzu wokół źródła emisji. Podczas badań temperatura powietrza wynosiła $9,0 \pm 9,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, natomiast wilgotność względna w poszczególnych punktach wynosiła odpowiednio P1 – $46,5 \pm 48,0 \pm 0,1\%$, P2 – $48,0 \pm 53,0 \pm 0,1\%$, P3 – $44,1 \pm 47,0 \pm 0,1\%$, P4 – $43,9 \pm 48,6 \pm 0,1\%$. Prędkość wiatru podczas eksperymentu oszacowano na około 5,7 m/s, przy czym jego kierunek był bardzo zmienny, w pełnym zakresie $0 \pm 360^\circ$. Należy podkreślić, że mimo zmienności w czasie oraz zróżnicowania przestrzennego wyników pomiarów, w każdym z rozważanych punktów pomiarowych możliwa była detekcja emisji ze spalania płyty, z wykorzystaniem różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów.

Badania opisane w niniejszej pracy zostały częściowo sfinansowane ze środków zlecenia nr 0401/0007/17.

Wnioski

◆ Spalanie odpadów z płyt wiórowych i drewnopodobnych skutkuje wprowadzaniem do atmosfery niebezpiecznych zanieczyszczeń. Dlatego bardzo ważna jest możliwość detekcji emisji występującej podczas ich spalania w instalacjach nieprzeznaczonych do tego typu zadań.

◆ Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że możliwe jest zastosowanie różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów do detekcji emisji ze spalania ww. płyt. Stwierdzono charakterystyczną zmianę spektrum ruchliwości jonów w powietrzu zawierającym substancje związane z emisją ze spalania płyty, w porównaniu do pomiaru w powietrzu odniesienia.

◆ Skonstruowano wzorzec zmiany spektrum ruchliwości jonów, który jest podstawą detekcji emisji ze spalania płyt, z wykorzystaniem badanej techniki. Istnieją przesłanki efektywnej detekcji emisji ze spalania płyt w paleniskach domowych, przy użyciu zaprezentowanej metody.

◆ Należy podkreślić, że na podstawie przedstawionych rezultatów, detektor fotojonizacyjny nie jest zdolny podjąć rozważanemu w pracy zadaniu pomiarowemu, choć technika ta jest chętnie stosowana w pomiarach lotnych związków organicznych w powietrzu.

◆ Prezentowana praca zapoczątkowała badania, które mają na celu znalezienie metody umożliwiającej detekcję niepożądanych emisji na podstawie odpowiednio wygenerowanej odpowiedzi przyrządu, a nie w wyniku wyznaczenia stężenia markera.

LITERATURA

1. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2017. Główny Urząd Statystyczny, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa 2017.
2. M. KAJDA-SZCZEŚNIAK: Ocena podstawowych właściwości odpadów drzewnych i drewnopochodnych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2013, vol. 15, ss. 1–10.
3. T. WIKTORSKI: Rynek płyt drewnopochodnych w Polsce. B+R Studio Analizy Rynku Meblarskiego, Ogólnopolska Izba Gospodarcza Producentów Mebli, Warszawa 2013.
4. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* 2010, L 334, ss. 17–119.
5. K.R. STUBDRUP, P. KARLIS, S. ROUDIER, L. DELGADO SANCHO: Best available techniques (BAT) reference document for the production of wood-based panels. *JRC Science for Policy Report* 2016, EUR 27732 EN.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. *Dziennik Ustaw* 2014, poz. 1923.
7. Rozporządzenie Ministra Rozwoju z 21 stycznia 2016 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu. *Dziennik Ustaw* 2016, poz. 108.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 1 marca 2018 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. *Dziennik Ustaw* 2018, poz. 680.
9. A. SZCZUREK, M. MAZIEJUK, M. MACIEJEWSKA, T. PIETRUCHA, T. SIKORA: BTX compounds recognition in humid air using differential ion mobility spectrometry combined with a classifier. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, Vol. 240, pp. 1237–1244.
10. M. MAZIEJUK, A. SZCZUREK, M. MACIEJEWSKA, T. PIETRUCHA, M. SZYPOZYŃSKA: Determination of benzene, toluene and xylene concentration in humid air using differential ion mobility spectrometry and partial least squares regression. *Talanta* 2016, Vol. 152, pp. 137–146.
11. G.A. EICEMAN, Z. KARPAS, H.H. HILL, Jr.: *Ion Mobility Spectrometry*, Third Edition. CRP Taylor & Francis Group, Boca Raton 2014.
12. Atest higieniczny HK/B/0812/01/2015: Płyta OSB/3 o grubości 6–32 mm. Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Warszawa 2015.
13. Deklaracja właściwości użytkowych Nr: ST_OS/3_CPR_2015. Kronospan OSB Sp. z o.o., Strzelce Opolskie 2015.

Szczurek, A., Maciejewska, M., Zajczek, Z. Detection of Volatile Compounds Emission Resulting from Chipboard Combustion by Differential Ion Mobility Spectrometry. *Ochrona Środowiska* 2018, Vol. 40, No. 2, pp. 31–38.

Abstract: A need for extensive waste utilization is an adverse effect of developments in the chipboard and wood-based panel production industry. Although the produced waste constitutes a valuable fuel, easily accessible and attractive to individual consumers, domestic furnaces and heat-only boilers do not satisfy thermal waste processing requirements. In particular, utilization of chipboard and wood-based product waste in such installations is not allowed as not compliant with the emission standards. Therefore, an ability to detect emissions from combustion of chipboard and wood-based products in domestic installations, unsuited for that purpose, is vital. The paper presents results of tests carried out with a measuring device that operates based on the differential ion mobility spectrometry method. The device was applied to detect volatile substances emissions originating from chipboard combustion in a furnace not designed for utilization of this type of waste.

The results confirmed applicability of the differential ion mobility spectrometry to detection of emissions from the chipboard combustion. A characteristic change in the ion mobility spectrum was observed when the instrument was exposed to the emissions, compared to the reference measurement. The ion mobility spectrum change pattern was constructed to form the basis for the emission detection. The conducted research indicates possibility of effective chipboard combustion emission detection in domestic furnaces with the use of the technique discussed. In addition, it has been determined that although the photoionization technique is widely applied to the measurement of total VOCs in the air, the detector of this kind is not suitable for the measurement task discussed. Further studies have been undertaken to develop a detection method for undesirable emissions based on the relevant device response and not concentration of a marker.

Keywords: Air pollution control, emission, detection, combustion, chipboard, differential ion mobility spectrometry (DMS), ion mobility spectrometry (IMS), photoionization detector (PID), volatile organic compounds (VOCs).