

Marek Chyc\*

## ZNACZENIE DODATKÓW PALIWOWYCH W PROCESACH SPALANIA PALIW STAŁYCH

### Streszczenie

W artykule przedstawiono charakterystykę składu chemicznego dodatków paliwowych. Racjonalne stosowanie modyfikatorów procesu spalania może znacząco przyczynić się do poprawy parametrów jakościowych emitowanych spalin. W związku z tym dobór składu chemicznego dodatku paliwowego jest niezmiernie istotny. Zanieczyszczenie powietrza jest problemem globalnym, szczególnie odczuwalnym w krajach, gdzie węgiel jest głównym nośnikiem energii. Niska emisja zanieczyszczeń atmosferycznych przyczynia się do powstawania smogu, kwaśnych deszczy i opadów cząstek stałych na rozległych obszarach. Powoduje to zakłócenie naturalnej równowagi ekologicznej. Atmosfera uboga w tlen sprzyja powstawaniu sadzy, produktów smolistych i tlenku węgla. Opracowano wiele koncepcji dodatków paliwowych; do najpopularniejszych z nich należą związki miedzi i chlorek sodu. Dodatki paliwowe dają możliwość zmniejszenia uciążliwości spalania węgla, redukując ilość paliwa potrzebną do produkcji jednostkowej ilości energii. Z tego zakresu opatentowano wiele wynalazków dotyczących doboru odpowiedniego składu chemicznego modyfikatorów. Niniejszy artykuł wiąże zagadnienia z zakresu technologii spalania w odniesieniu do dodatków paliwowych oraz podstawowe zagadnienia dotyczące chemizmu reakcji syntezy chloropochodnych ksenobiotyków.

### The role of fuel additives in the fuel combustion process

#### Abstract

The study presents the profile of chemical composition of fuel additives. A rational use of combustion process modifiers can significantly improve quality parameters of fuel emissions, therefore it is crucial to properly match the chemical composition of fuel additive. Air pollution is a global issue, particularly oppressive in countries where coal is the main energy carrier. Low air pollutant emission contributes to smog creation, acid rains and particle falling over extensive areas, disturbing natural ecological balance. Low oxygen air is conducive to soot, tar products and carbon oxide production. Many concepts of fuel additives were developed, but the most popular are copper compounds and sodium chloride. Fuel additives provide for the decrease of coal combustion inconvenience by reducing the amount of fuel needed to produce an energy unit. Many inventions concerning the selection of suitable chemical composition of modifiers were patented. The present study discusses the issues of combustion process in relation to fuel additives and fundamental issues of chemism of synthesis of chlorine derivative xenobiotics.

## 1. WPROWADZENIE

W sprzedaży dostępnych jest szereg dodatków paliwowych, których działanie opiera się na wspomaganie procesów chemicznego utleniania paliwa i produktów jego niepełnego spalania. Dodatki paliwowe stosowane są w technologii spalania oleju opałowego i napędowego, benzyny, mazutu, węgla brunatnego i kamiennego, a także drewna. Producenci komercyjnych preparatów wspomagających procesy termiczne,

\* Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie w Głównym Instytucie Górnictwa

podnoszą szereg racji uzasadniając zaletę ich stosowania. Wskazuje się na ekologiczne skutki chemicznej modyfikacji składu paliwa, do których zaliczono zmniejszenie uciążliwości spalania paliw nieodnawialnych. Z informacji podanych przez producenta najpopularniejszego polskiego dodatku paliwowego wynika, że regularne użytkowanie produktu powoduje zmniejszenie zużycia paliwa nawet o 20%<sup>1</sup>. Pełniejsze wykorzystanie paliwa, niesie ze sobą ekologicznie wymierne korzyści. Do istotnych skutków ograniczenia zużycia paliwa należy zmniejszona emisja gazów cieplarnianych oraz prekursorów kwaśnych deszczy (tlenków siarki, tlenków azotu). Utlenianie produktów smolistych oraz sadzy zgromadzonej na powierzchni wymiennika ciepła i przewodów kominowych, powoduje destrukcję szkodliwych substancji, negatywnie wpływających na jakość powietrza atmosferycznego. Wiele związków chemicznych zawartych w produktach niepełnego spalania węgla, wykazuje działanie rakotwórcze, mutagenne i toksyczne. Do najważniejszych toksycznych produktów ubocznych, powstających w wyniku niepełnego spalania, należą tlenek węgla i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

Korzyścią wynikającą z utrzymywania armatury grzewczej wolnej od zanieczyszczenia sadzą, jest wyeliminowanie ryzyka powstawania jej zapłonu w przewodach kominowych. Zapłon sadzy stanowi potencjalną przyczynę pożarów zabudowań oraz uszkodzeń elementów konstrukcyjnych budynków. Zły stan techniczny przewodów dymnych, spowodowany gromadzeniem się sadzy na ściankach instalacji, uniemożliwia optymalny przebieg procesu grzewczego, a jej obecność skutkuje spadkiem ciągu kominowego. Utrudnione odprowadzanie spalin z komory spalania, wpływa na deficyt tlenowy, czego efektem jest wzrost koncentracji toksycznego tlenku węgla (II) w spalinach. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla CO wynosi 0,030 g/m<sup>3</sup> (Sawicki 2004). Zawartość CO w spalinach pochodzących z palenisk domowych mieści się w przedziale 0,001–0,040 g/m<sup>3</sup> spalin. Powyższe dane wskazują, że spaliny wydostające się z nieuszczelnionego paleniska, nawet właściwie pracującego, są niebezpieczne dla życia i zdrowia człowieka. Instalacje grzewcze niewłaściwie eksploatowane, bądź utrzymywane w nieodpowiednim stanie technicznym, powodują podwyższoną emisję CO, która może wynosić nawet 90 g/m<sup>3</sup> spalin. Komercyjne dodatki paliwowe wspomagają procesy spalania, ułatwiając przebieg procesu utleniania CO z utworzeniem CO<sub>2</sub>. Inną ważną zaletą stosowania takich dodatków jest ograniczenie emisji CO w wyniku zapewnienia drożności kanałów spalinowych. Ich użycie w instalacjach przemysłowych, wytwarzających ciepło i energię elektryczną, zmniejsza utrudnienia technologiczne powstałe w rezultacie szlakowania instalacji. Szlakowanie kotła skutkuje spadkiem sprawności cieplnej instalacji, a w konsekwencji prowadzi do konieczności przestojów technologicznych na czas mechanicznego jej czyszczenia. Mechaniczne usuwanie szlaku z powierzchni kotłów jest czynnością technicznie kłopotliwą i czasochłonną. Jednocześnie istnieje szeroka gama preparatów, wspomagających proces spalania paliw, które niwelują problem szlakowania kotłów. Stosowanie dodatków paliwowych o niewłaściwie dobranym składzie chemicznym przyczynia się do powstania korozji wysokotemperaturowej elementów stalowych, żeliwnych i ceramicznych w instalacjach grzewczych. Należy zaznaczyć, że stosowanie dodatków

<sup>1</sup> <http://www.skwat.com.pl/sadpal,2.php>

paliwowych nie zawsze jest technologicznie uzasadnione. Istnieje szereg instalacji w energetyce zawodowej, które mimo spalania paliw bez domieszek, osiągają wysoką wydajność technologiczną procesu, a skład gazów spalinowych nie wzbudza zastrzeżeń jakościowych. Kompozycja stosowanego dodatku oraz jego udział w stosunku do paliwa powinny być dobrane indywidualnie oraz okresowo weryfikowane. Dobór związków chemicznych wchodzących w skład dodatków paliwowych był przedmiotem wielu badań, co owocowało licznymi zgłoszeniami patentowymi i wdrożeniami. Niestety prace badawcze dotyczące możliwości powstawania zanieczyszczeń środowiska w efekcie stosowania dodatków paliwowych nie były dotychczas publikowane. Podkreślić należy, że niektóre z powszechnie stosowanych kompozycji zawierają związki chemiczne, które szeroko są wskazywane, jako źródło podwyższonej emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych (Halonen i in. 1995; Olie, Addink, Schoonenboom 1998).

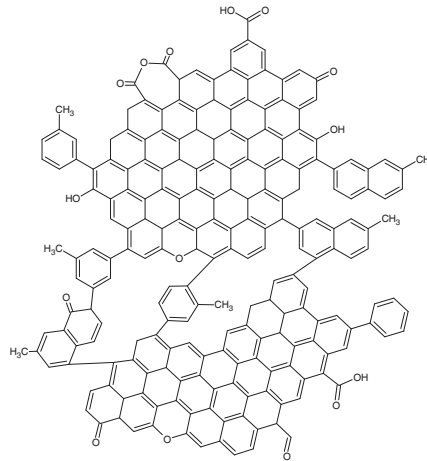
## **2. CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA I TOKSYKOLOGICZNA SADZY KOMINOWEJ**

Sadza kominowa jest substancją złożoną o zmiennym składzie chemicznym i morfologii. Jej skład jest uzależniony od rodzaju spalanego paliwa oraz warunków panujących w komorze spalania. Kluczowe znaczenie odgrywa temperatura spalania oraz warunki dyfuzji spalin i powietrza zasilającego palenisko. Sadza zawiera pewne ilości materii nieorganicznej, w postaci lotnego popiołu, który w odpowiednich warunkach może wykazywać tendencję do tworzenia spieków lub trudnych do usunięcia złożeń. Typowa temperatura formowania się sadzy to około 1400°C. W sprzyjających warunkach, gorąca strefa płomienia utlenia pierwotne struktury sferyczne węgla, zapobiegając procesowi katenacji. Proces ten prowadzi do wytworzenia złożonych struktur węglowych, w tym fulerenów. Reakcja utleniania organicznych składników sadzy przebiega z wytworzeniem ditlenku węgla i wody. Spalanie węgla koksujących powoduje, że depozyt węglowy, osadzający się na chłodniejszych elementach instalacji kotłowej i przewodach dymnych, zawiera znaczne ilości substancji smolistych. Stałe produkty niepełnego spalania wywierają niekorzystny wpływ na pracę instalacji kotłowej. Do najważniejszych zaburzeń pracy takiej instalacji, związanych z gromadzeniem się sadzy, należą:

- zapłon sadzy w przewodach dymnych,
- zmniejszenie sprawności wymiennika ciepła i związane z tym straty kominowe,
- zwiększenie zapotrzebowania na opał,
- zmniejszenie ciągu kominowego,
- niedrożność kanałów.

Sadza zgromadzona w przewodach dymnych jest porywana ze spalinami, a jej drobiny, zanieczyszczając powietrze, stanowią zagrożenie na obszarach, gdzie spalanie węgla kamiennego jest podstawowym sposobem ogrzewania budynków (Jędrzychowski i in. 2006). Zanieczyszczenia powietrza migrują do wód i gleby, powodując skażenie całego ekosystemu. W konsekwencji toksyczne związki, często w przekształconej formie chemicznej, trafiają do łańcucha pokarmowego. Związki zawarte w sadzy

mają negatywny wpływ na układ oddechowy, krwionośny i mogą być odpowiedzialne za choroby nowotworowe (Dockery, Stone 2007).



Rys. 1. Przykład struktury chemicznej sadzy (Lin 2002)

Fig. 1. An example of the chemical structure of carbon black (Lin 2002)

Skład chemiczny sadzy jest silnie uwarunkowany rodzajem spalanego paliwa. Profil lotnych związków organicznych, dla ziaren sadzy o różnej morfologii, wykazuje duże zróżnicowanie jakościowe. Jedną z głównych takich różnic jest rozwinięcie powierzchni oraz stechiometria poszczególnych frakcji. Sadza jako produkt reakcji niepełnego utlenienia zawiera pewne ilości połączeń eterowych, fenolowych i karbonylowych (rys. 1). Właściwe prowadzenie procesu spalania paliw kopalnych z zastosowaniem dodatków, powinno przynosić nie tylko korzyści technologiczne, ale również środowiskowe, dlatego jego odpowiedni dobór jest kwestią szczególnie istotną.

### 3. SKŁAD CHEMICZNY DODATKÓW DO PALIW

Związki chemiczne zawarte w dostępnych dodatkach paliwowych działają według różnych mechanizmów chemicznych, jednak właściwa, czynna postać powstaje *in situ* w komorze spalania w wysokiej temperaturze. Składniki obecne w dodatkach do paliw, ze względu na ich właściwości, dzieli się na:

- utleniające,
- katalizatory reakcji utleniania,
- mające możliwość wiązania gazowych tlenków kwasowych,
- antykorozyjne,
- antyzbrylające,
- zapalne,
- mające zdolność sublimacji,
- wypełniacze.

Problemy związane z niecałkowitym spalaniem paliw próbowano rozwiązać na przestrzeni dziesięcioleci. Wynikiem badań było opracowanie szeregu rozwiązań patentowych w obrębie składu chemicznego oraz technik dawkowania chemikaliów (Borisovna 1994; Bodo, Fayle 2007; Majcher 2010). Od wielu lat panował pogląd, iż wprowadzenie NaCl, pozytywnie wpływa na przebieg procesu spalania węgla. W 1994 r. Borisovna opatentowała wynalazek polegający na okresowym dawkowaniu chlorku sodu w procesie spalania węgla kamiennego (Borisovna 1994). Określono optymalną dawkę na poziomie 7–8 g NaCl/m<sup>2</sup> powierzchni paleniska. Wprowadzenie dodatku zwiększyło wydajność grzewczą instalacji. Stwierdzono redukcję ilości emitowanych zanieczyszczeń CO i NO<sub>x</sub> do atmosfery oraz możliwość zmniejszenia współczynnika nadmiaru powietrza w spalinach i zmniejszenie spalinowych strat ciepła o około 12%. Doświadczalnie (z zastosowaniem istniejącej instalacji grzewczej) wykazano, iż sól kamienna determinuje kinetykę strefy spalania. Chlorek sodu to substancja powszechnie występująca w składzie dodatków do paliw, jednak najczęściej stosowana w połączeniu z innymi substancjami chemicznymi. Naukowe uzasadnienie wpływu NaCl na otrzymane wyniki nie zostało dotychczas w przekonujący sposób wyjaśnione (Szkarkowski, Naskręt 2011).

Skutecznym sposobem usuwania sadzy jest wprowadzenie do paleniska mieszaniny utleniaczy. W wysokiej temperaturze następuje termiczny rozkład soli nieorganicznych, takich jak azotany (V) lub manganiany (VII). Powstający *in situ* tlen wykazuje dużą reaktywność, dzięki czemu możliwe jest utlenienie sadzy w stosunkowo niskiej temperaturze. Zaletą metody utleniania w oparciu o związki silnie utleniające jest wytworzenie dużej objętości gazów wskutek rozkładu niewielkiej ilości wprowadzanej substancji. Powstający w ten sposób gaz dobrze penetruje powierzchnię wymiennika ciepła, nawet w miejscach, gdzie mechaniczne czyszczenie jest bardzo uciążliwe. Na polskim rynku dostępne są dodatki paliwowe zawierające azotany potasu i sodu. Do najpopularniejszych zalicza się następujące produkty: Nitrolen, Kalnit, Diavolina.

Nitrolen stosowany jest z powodzeniem w energetyce zawodowej od blisko dwudziestu lat. Jego właściwe stosowanie znacząco obniża temperaturę spalin, dzięki czemu można osiągnąć oszczędność paliwa rzędu 5%<sup>2</sup>. Ciągłe stosowanie tego dodatku powoduje obniżenie emisji pyłów, tlenków azotu oraz tlenków siarki. Według informacji producenta ponad 300 zakładów energetyki cieplnej użytkuje ten produkt w celu optymalizacji pracy instalacji paleniskowych<sup>3</sup>. Producent zaleca dawkowanie Nitrolenu w ilości około 100 g/Mg paliwa.

Kolejnym, skutecznym dodatkiem paliwowym jest Kalnit. To mieszanina związków chemicznych, takich jak: azotan (V) potasu, tlenek magnezu, siarka, mączka drzewna oraz krzemionka. Stosowany jest od kilkunastu lat przez zakłady energetyki cieplnej oraz użytkowników indywidualnych. Dostępne są gatunki Kalnit z przeznaczeniem do stosowania w instalacjach wyposażonych w kotły węglowe, pyłowe oraz wykazujące szczególną podatność na szlakowanie.

<sup>2</sup> <http://www.nitrolen.pl/ekonomia.html>

<sup>3</sup> <http://www.nitrolen.pl/index.html>

Pomimo licznych zalet stosowania preparatów zawierających utleniacze, rynek dodatków paliwowych stałych zdominowany jest przez mieszanki zawierające sole metali przejściowych. Katalizują one procesy utleniania sadzy tlenem atmosferycznym zawartym w powietrzu doprowadzanym do komory spalania. Wśród omawianej grupy preparatów to sole miedzi są podstawą większości kompozycji. Najczęściej stosowane substancje czynne w mieszankach paliwowych to:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}\cdot\text{CuCl}_2$  oraz organiczne sole miedzi.

W krajowej energetyce ciepłowniczej, szeroko stosowane są preparaty miedziowe o nazwach: Sadpal i Pentomag. Dla użytkowników indywidualnych, stosujących dodatki do paliw stałych, dostępne są preparaty: Sadpal, Palsad, Flamit, Fidibus, Anti-suie. Skład dodatku charakteryzuje się następującą zawartością (Gwardiak, Gwardiak 2010):

- 38–42% wag. uwodnionego siarczanu miedzi,
- 40–44% wag. chlorku sodu,
- 5% wag. chlorku amonu,
- 8% wag. węglanu wapnia oraz 5% wag. krzemionki.

Wysoką skuteczność dodatku osiągnięto, dzięki właściwemu doborowi składników oraz rozdrobnieniu ziaren preparatu poniżej 100  $\mu\text{m}$ . Producenci Sadpalu wykonali szereg badań w uznanych ośrodkach badawczych, potwierdzając tym samym wysoką skuteczność oferowanego dodatku paliwowego<sup>4</sup>. Wykazano, że katalizator do wypalania sadzy redukuje zapotrzebowanie na paliwo, zwiększa sprawność cieplną kotłów oraz zmniejsza ryzyko zapłonu sadzy w przewodach dymnych. Stosowanie dodatku zmniejsza o około 100°C temperaturę spalin. Tym samym powoduje ograniczenie strat kominowych, gdyż obniżenie temperatury spalin o około 17°C daje oszczędność spalane go paliwa o około 1% (Gwardiak, Gwardiak 2010). Działanie powstających produktów termicznego rozkładu dodatku, ma silnie penetrujące działanie i wysoką skuteczność w usuwaniu nagromadzonych zło gów ze ścianek elementów grzewczych. Substancjami aktywnymi w procesie katalitycznego utleniania depozytów węglowych są związki chemiczne, powstałe w efekcie termicznego rozkładu składników dodatku. W wyniku rozkładu uwodnionego siarczanu (VI) miedzi (II) powstaje tlenek miedzi (II), który pełni funkcję katalityczną w procesie utleniania sadzy. Jego działanie polega na obniżeniu temperatury utleniania sadzy. Proces niekatalizowanego utleniania sadzy przebiega w temperaturze około 900°C, podczas gdy katalityczne utlenienie może przebiegać już w temperaturze około 400°C. Rozkład  $\text{CuSO}_4$  następuje w kontakcie z żarzącym się węglem w temperaturze około 540°C, natomiast rozkład  $\text{CuO}$  w temperaturze około 1000°C (Gwardiak, Gwardiak 2010). W obecności węgla i atmosfery redukującej, ma miejsce przekształcenie związków miedzi do miedzi metalicznej w niższej temperaturze, niż to ma miejsce w procesach niekatalizowanych. Chlorek sodu w warunkach panujących w komorze spalania rozkłada się częściowo do chlorowodoru i tlenku sodu, pozostała część wchodzi zaś w skład popiołu i żużlu. Chlorowodór, reagując z tlenkami stanowiącymi zawartość szlaku, powoduje zmiany chemiczne w jej składzie, a powstałe chlorki metali są łatwiejsze do usunięcia niż spieki tlenkowe. Chlorek amonu sublimuje w temperaturze

<sup>4</sup> <http://www.skwat.com.pl/sadpal,2.php>



około 340°C, w wyższej zaś temperaturze rozkłada się do chlorowodoru i amoniaku. Obecność amoniaku chroni instalację przed korozją nisko- i wysokotemperaturową. Istnieje pogląd, według którego mieszaniny chlorków wykazują efekt synergetyczny w kierunku usuwania depozytów węglowych. Są one jednak źródłem chloru w reakcji syntezy toksycznych ksenobiotyków według mechanizmu *de novo* (Grabiec i in. 2002). Znanych jest wiele chemikaliów, ułatwiających przebieg reakcji utleniania paliwa w kierunku tworzenia się końcowego produktu reakcji, czyli ditlenku węgla, jednak spośród uznanych za najbardziej skuteczne przyjmuje się związki miedzi.



**Fot. 1.** Wypalanie sadzy na powierzchni wymiennika ciepła  
**Photo. 1.** Soot combustion on the surface of heat exchanger

Katalityczne utlenianie sadzy odbywa się w kanałach dymnych oraz na powierzchni wymienników ciepła (fot. 1). W przypadku silnie zanieczyszczonych przewodów kominowych zaleca się uprzednio oczyścić je mechanicznie. Prowadzenie procesu chemicznego oczyszczania kotła silnie zanieczyszczonego sadzą, jest przyczyną wydzielania się dużej ilości ciepła, co może powodować podwyższoną korozję lub uszkodzenie kanałów spalinowych.

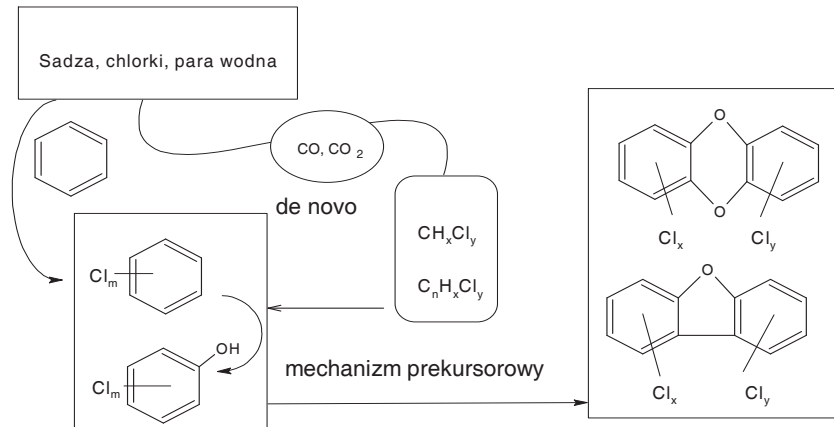
#### 4. DIOKSYNY W PROCESACH SPALANIA

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (ogólnie dioksyny, PCDD/F) to związki chemiczne obejmujące 210 kongenerów, wykazujące zróżnicowaną toksyczność wyrażoną jako TEQ (z ang. *Toxic Equivalent*). PCDD/F występują w środowisku w znikomo małych ilościach. Z uwagi na swoje właściwości toksykologiczne, potwierdzone licznymi badaniami, należą do najniebezpieczniejszych związków pochodzenia antropogennego (Makles, Świątkowski, Grybowska 2001). Podstawowym źródłem obecności dioksyn w środowisku są procesy termiczne. Wszędzie tam, gdzie spalane jest paliwo stałe, dostępne są surowce syntezy dioksyn. PCDD/F powstają w wyniku reakcji odpowiednich prekursorów lub przy udziale syntezy *de novo*. W zależności od mechanizmu syntezy dioksyn mówi się o profilu dioksynowym (PCDD) lub furanowym (PCDF) powstałych kongenerów. Spalanie węgla kamiennego najczęściej charakteryzuje profil furanowy, natomiast spalanie drewna cechuje profil paradioksynowy. Niekontrolowane spalanie odpadów komunalnych w piecach, kotłach na wolnym powietrzu jest źródłem znacznej emisji toksycznych związków. Spalanie odpadów, ze względu na skład chemiczny paliwa, warunki termiczne i fizykochemiczne, stanowi idealne warunki syntezy PCDD/F. Przebieg proce-

su *de novo* prowadzi do powstawania różnorodnych ksenobiotyków, takich jak: PCDD/F, polichlorowanych eterów oraz polichlorowanych bifenyli (PCB).

Synteza dioksyn w reakcji *de novo* przebiega z największą wydajnością, w zakresie temperatur nazywanym oknem dioksynowym 200–400°C (Fujimori i in. 2010). Mechanizm syntezy dioksyn z udziałem reakcji *de novo*, sprzyja powstawaniu kongenerów o wyższych liczbach atomów chloru w cząsteczce.

Źródłem węgla w syntezie *de novo* dioksyn mogą być (rys. 2): węgiel elementarny, węgiel kamienny oraz węgiel drzewny powstający podczas termicznej degradacji drewna. Źródłem chloru i metali katalizujących tworzenie chloropochodnych ksenobiotyków w oparciu o materię nieorganiczną jest lotny popiół.



Rys. 2. Synteza PCDD/F według mechanizmu *de novo*

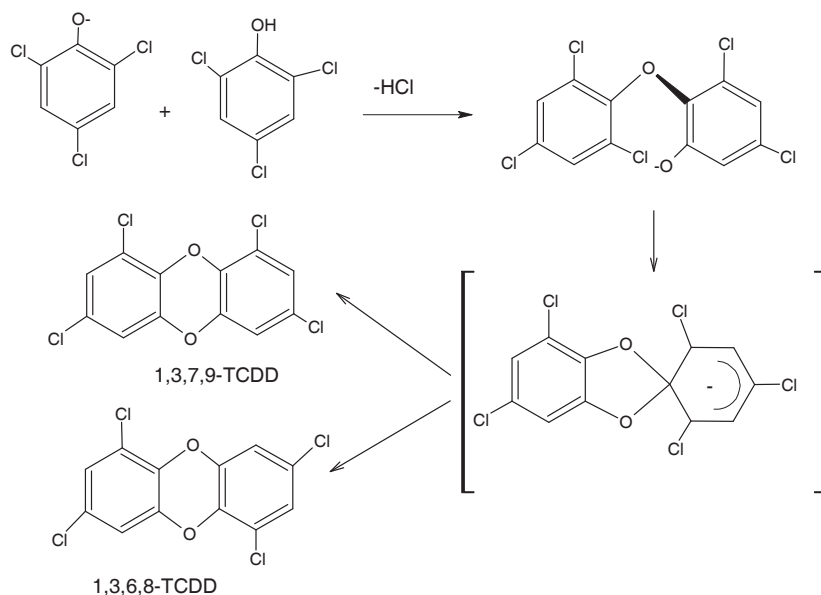
Fig. 2. PCDD/F synthesis according to *de novo* pathway

Paliwa kopalne oraz drewno zawierają pewne ilości związków nieorganicznych, w tym chlorków metali, wykazujących aktywność katalityczną wielu reakcji chemicznych. Zawarte w węglu, drewnie związki miedzi, manganu, chromu, żelaza odgrywają rolę katalizatorów syntezy dioksyn (Olie, Addink, Schoonenboom 1998).

W syntezie *de novo* stężenie chloru w fazie gazowej nie ma wpływu na ilość tworzących się dioksyn. Powstające w tych warunkach dioksyny tworzą charakterystyczny profil (wzajemne proporcje stężenia poszczególnych związków). W syntezie *de novo* z większą wydajnością powstają PCDF, podczas gdy w reakcji prekursorów głównymi produktami są PCDD.

Syntezę dioksyn w procesach rekombinowanych tłumaczy (rys. 3) reakcja prekursorów w fazie gazowej (> 500°C) i stałej w przedziale temperatur 250–400°C, w rezultacie chlorowania związków aromatycznych na powierzchni lotnego popiołu. Popiół jest dobrym adsorbentem dla prekursorów i produktów reakcji, jednocześnie stanowi odpowiednie podłoże reakcyjne. Prekursorami syntezy dioksyn mogą być związki aromatyczne i alifatyczne. Dane doświadczalne wskazują, że popiół lotny może stanowić źródło chloru i jonów metali katalizujących proces syntezy (Long i in. 2011a).





**Rys. 3.** Synteza TCDD według mechanizmu prekursorowego

**Fig. 3.** TCDD synthesis according to precursor pathway

W trakcie procesów termicznych przebiegają reakcje chemiczne prowadzące do wytworzenia toksycznych zanieczyszczeń. Synteza PCDD/F zachodzi z udziałem zarówno etapu *de novo*, jak i reakcji syntezy przy udziale prekursorów. Ilość powstałych toksyn stanowi suma poszczególnych składowych.

## 5. KATALIZATORY I INHIBITORY SYNTEZY DIOKSYN

W zależności od składu chemicznego użytego dodatku paliwowego, wprowadzane są substancje wpływające pozytywnie bądź negatywnie na poziom dioksyn w produktach spalania. Jednocześnie mogą być zastosowane substancje, których wpływ na syntezę PCDD/F jest przeciwny. Na polskim rynku dostępny jest preparat produkcji włoskiej, zawierający głównie siarkę rodzimą i chlorek sodu. Drugi z nich dostarcza chloru niezbędnego do tworzenia związków chloroorganicznych. Siarka i jej związki inhibują proces syntezy dioksyn, w wyniku przekształcania  $\text{CuCl}_2$  (najbardziej wydajnego katalizatora syntezy dioksyn) w znacznie mniej aktywny katalitycznie  $\text{CuSO}_4$ . Innym działaniem siarki, przyczyniającym się do obniżenia poziomu omawianych zanieczyszczeń, jest tworzenie siarkowych analogów dioksyn, wykazujących mniejszą toksyczność niż ich tlenowe odpowiedniki. Inhibitorami syntezy PCDD/F są również połączenia, które w różny sposób konkurują z reakcjami ich tworzenia. Najważniejszymi inhibitorami syntezy PCDD/F są:

- tlenek wapnia,
- amoniak,
- siarczan amonu,

- siarczan sodu,
- tiosiarczan sodu,
- wodorofosforan (V) amonu sodu,
- siarka,
- dolomit.

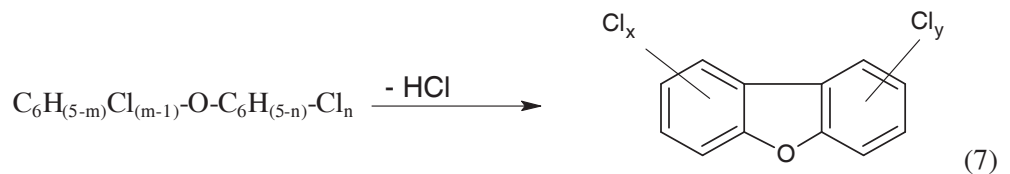
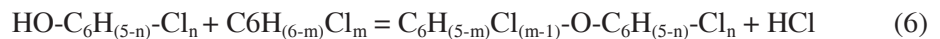
Związki organiczne redukujące ilość dioksyn w produktach spalania to:

- pirydyna,
- chinolina,
- mocznik,
- glikol etylenowy,
- aminy,
- EDTA.

Powyższe chemikalia działają na zasadzie eliminowania cząsteczkowego chloru ze środowiska reakcji (1) oraz wiązania chlorowodoru (2), (3), ograniczając możliwość przebiegu reakcji Deacona (4).



Chlor obecny w fazie gazowej reaguje z cząsteczkami związków organicznych, wytwarzając odpowiednie chloropochodne (5). W kolejnych reakcjach, organiczne pochodne chloru przechodzą procesy chemicznej przemiany, której produktami są m.in. polichlorowane etery (6). Jako prekursorzy dioksyn są one zdolne do dalszych reakcji (7), prowadząc do powstania cząsteczek furanów



W instalacjach przemysłowych, wprowadzenie odpowiedniego dodatku do paliw jest w stanie obniżyć ilość powstających dioksyn o 90%, jednocześnie, ze względu na aktywność w procesie DeNO<sub>x</sub>, obniżyć ilość emitowanych tlenków azotu. Do takich dodatków należą mocznik i amoniak. Roztwór mocznika stosowany jest również ze względów ekologicznych w nowoczesnych samochodach ciężarowych. Jednak jego użycie poprawia jakość spalin, zmniejszając tym samym wskaźniki emisji zanieczyszczeń do atmosfery (Long i in. 2011a).

## 6. PODSUMOWANIE

Stosowanie dodatków paliwowych ma uzasadnienie ekonomiczne, jak również wpływ na środowisko. Użytkownicy indywidualni i energetyka zawodowa mają wybór, gdyż dostępnych jest wiele preparatów, których stosowanie powoduje podobny skutek. Obecny stan wiedzy w zakresie warunków i mechanizmów syntezy związków chloroorganicznych wskazuje jednoznacznie na związek między ilością emitowanych chloropochodnych ksenobiotyków, a składem paliwa. Dodatkowe wprowadzenie np. saszetki katalizatora, zawierającej 40 g soli miedzi i 40 g chlorku sodu, stanowi potencjalne zagrożenie, związane z możliwością zwiększenia emisji trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO). Stosowanie dodatków do paliw, które w swym składzie zawierają związki miedzi i chloru, powinno być zaniechane, gdyż ich wpływ na środowisko jest jednoznacznie udokumentowany. Istnieje duża liczba wiarygodnych badań wskazujących na korelację między zawartością wskazanych pierwiastków obecnych w paliwie, a poziomem związków z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak chlorobenzeny, polichlorowanebifenyle (PCB) i dioksyny (PCDD/F) (Hunsinger, Jay, Vehlow 2002; Lee i in. 2005; Wey i in. 2008; Chin i in. 2011). Jednocześnie dostępnych jest wiele specyfików o podobnym działaniu, których skład chemiczny nie wzbudza zastrzeżeń w kontekście ochrony środowiska, a nawet może powodować redukcję wskaźników emisji. Nie oznacza to jednak, że zawsze wprowadzenie dodatku paliwowego, będącego źródłem chloru i miedzi, zwiększy emisję dioksyn. Dla nowoczesnych instalacji przemysłowych spalających węgiel, spalarni odpadów komunalnych, spalarni odpadów szpitalnych, cementowni oraz hut, opracowuje się już na etapie projektowania i doboru warunków technologicznych procesu, rozwiązania konstrukcyjne, które ograniczają występowanie obszarów termodynamicznie i kinetycznie sprzyjających syntezie dioksyn. W przypadku domowych instalacji grzewczych, opalanych węglem, warunki syntezy dioksyn są bardzo sprzyjające, dlatego kluczową kwestią jest skład spalanego paliwa i używanych dodatków paliwowych. Polska jako sygnatariusz Konwencji Sztokholmskiej zobowiązała się do działań, które będą ograniczały możliwości powstawania wybranych związków chemicznych, określanych mianem trwałych zanieczyszczeń organicznych. Jednocześnie w ramach zobowiązań ekologicznych Unia Europejska wyznaczyła na 2020 r. cele ilościowe, tzw. „3 × 20%”. Oznacza to zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych o 20% w stosunku do 1990 r., zmniejszenie zużycia energii o 20% w porównaniu z prognozami dla UE na 2020 r., zwiększenie udziału energii ze źródeł odnawialnych o 20%. Przyjmując za producentami dodatków paliwowych, że ich stosowanie ogranicza zużycie paliwa o 5–20%, technologia lepszego wykorzystania paliw kopalnych, stwarza szansę dla Polski na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych.

### Literatura

1. Bodo L., Fayle J. (2007): *Produit de ramonage chimique*. Patent nr 1254946. Europejski Urząd Patentowy. Opis patentowy z 14.02.2007.
2. Borisovna E.O. (1994): *Method of burning solid piece fuel in layers*. Patent nr 201116. Urząd Patentowy Federacji Rosyjskiej. Opis patentowy z 15.04.1994.

3. Chin Y.T., Lin C., Chang-Chieng G.P., Wang Y.M. (2011): PCDD/Fs formation catalyzed by the copper chloride in the fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. Vol. 46(5), s. 465–470.
4. Dockery D.W., Stone P.H. (2007): Cardiovascular risks from fine particulate air pollution. *The New Journal of Medicine* Vol. 356(5), s. 511–513.
5. Fujimori T., Tanino Y., Takaoka M., Morisawa S. (2010): Chlorination mechanism of carbon during dioxin formation using Cl-K near-edge X-ray absorption fine structure. *Analytical Sciences* Vol. 26, s. 1119–1125.
6. Grabic R., Pekárek V., Fišerova E., Ullrich J., Karban J., Crhová S., Tomšej T. (2002): Study of the effect of matrix on formation of PCDD, PCDF, PCB and PCBZ by de novo synthetic reactions under model laboratory conditions. *Organohalogen Compounds* Vol. 56, s. 205–208.
7. Gwardiak St., Gwardiak W. (2010): Katalizator do spalania sadzy. Patent nr 207482. Urząd Patentowy RP. Opis patentowy z 31.12.2010.
8. Halonen I., Terhanen J., Ruokojarvi P., Tuppurainen K., Ruuskanen J. (1995): Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorinated compounds. *Chemosphere* Vol. 30, No. 7, s. 1261–1273.
9. Hunsinger H., Jay K., Vehlow J. (2002): Formation and destruction of PCDD/F inside a grate furnace. *Chemosphere* Vol. 46, No. 9–10, s. 1263–1272.
10. Jędrychowski W.A., Perera F.P., Pac A., Jacek R., Whyatt R.M., Spengler J.D., Dumyah T.S., Sochacka-Tatara E. (2006): Variability of total exposure to PM<sub>2.5</sub> related to indoor and door pollution sources Kraków study in pregnant women. *Science of the Total Environment* Vol. 366(1), s. 47–54.
11. Lee R.G.M., Coleman P., Jones J., Jones K.C., Lohmann R. (2005): Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs, and PM<sub>10</sub> from the domestic burning of coal and wood in the U.K. *Environmental Science and Technology* Vol. 39(6), s. 1436–1447.
12. Lin J.H. (2002): Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC-MASS. *Carbon* Vol. 40, s. 183–187.
13. Long H.M., Li J.X., Wang P., Gao G., Tang G.W. (2011a): Emission reduction in iron ore sintering by adding urea as inhibitor. *Ironmaking & Steelmaking* Vol. 38(4), s. 258–262.
14. Long H.M., Li J.X., Wang P., Wei R. (2011b): Synthesis pathway in iron ore sintering process. *Advanced Materials Research*. Vol. 194-196, s. 71–74.
15. Majcher M. (2010): Modifier of combustion of solid, liquid and gaseous. Patent nr 2226377. Europejski Urząd Patentowy. Opis patentowy z 8.09.2010.
16. Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S. (2001): Niebezpieczne dioksyny. Warszawa, „Arkady”.
17. Olie K., Addink R., Schoonenboom M. (1998): Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. *Journal of the Air and Waste Management Association* Vol. 48, s. 101–105.
18. Sawicki T. (2004): Oddziaływanie tlenku węgla na strażaków w warunkach akcji ratowniczo-gaśniczych. *Bezpieczeństwo Pracy* nr 4, s. 28–29.
19. Szkarowski A., Naskręt L. (2011): Poprawa efektywności i jakości warstwowego spalania paliwa. *Magazyn Instalatora* nr 2 (150), s. 24–25.
20. Wey M.Y., Liu K.Y., Yu W.J., Lin C.L., Chang F.Y. (2008): Influences of chlorine content on emission of HCl and organic compounds in waste incineration using fluidized beds. *Waste Management* Vol. 28(2), s. 406–415.