

A review of the methods used in determining the share of biogenic carbon in solid alternative fuels used to calculate biogenic CO₂ emission factors

Przegląd metod stosowanych do określania udziału węgla biogenicznego w stałych paliwach alternatywnych, wykorzystywanych do obliczania biogennych współczynników emisji CO₂



DOI: 10.15199/62.2025.8.7

A review, with 32 refs., of current methods for analyzing biomass content in solid alternative fuel samples. Classic methods for detg. the biomass content, such as the manual sorting method (MSM) and the selective dissolution method (SDM), were discussed, which turn out to be insufficient because the waste is too fragmented and diversified, and on the other hand, plastics and other materials effectively prevent the correct detn. of the biomass content using the SDM method. The latest methods for detg. biomass content using the ¹⁴C isotope were presented. These methods include accelerator mass spectrometry (AMS) and liquid scintillation spectrometry (LSC). These studies confirm the superiority of ¹⁴C-based methods, as they provide more accurate and repeatable results.

Keywords: biomass, radiocarbon, liquid scintillation, mass spectroscopy, alternative fuels, waste

Jednym ze sposobów na ograniczenie emisji ditlenku węgla jest wykorzystanie do celów energetycznych odpadów zawierających biomasę. Przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat dostępnych metod oznaczania zawartości biomasy, omówiono ich zalety oraz wady, a także wskazano najdokładniejszą metodę badawczą i perspektywy na przyszłość. Do oznaczenia biogennej emisji CO₂ konieczne jest wyznaczenie zawartości biomasy. Klasyczne metody oznaczania zawartości biomasy znane od lat, takie jak metoda sortowania ręcznego (MSM) i metoda selektywnego rozpuszczania (SDM), okazują się niewystarczające z uwagi na dużą niejednorodność paliw alternatywnych z odpadów. Zawarte w paliwach tworzywa sztuczne i inne materiały, które są nieodczyszczonymi składnikami takich paliw, uniemożliwiają prawidłowe oznaczenie zawartości biomasy metodą SDM. Od 2011 r. możliwe jest oznaczanie zawartości biomasy w paliwach stałych metodami wykorzystującymi izotop węgla ¹⁴C. Do takich metod należą: akceleratorowa spektrometria mas (AMS) oraz technika ciekłej scyntylacji (LSC). Badania potwierdzają wyższość metod opartych na izotopie ¹⁴C, ponieważ zapewniają one dokładniejsze i bardziej powtarzalne wyniki.

Słowa kluczowe: biomasa, radiowęgiel, ciekła scyntylacja, spektroskopia mas, paliwa alternatywne, odpady

Globalne ocieplenie zostało uznane za zagrożenie już w 1997 r. na mocy międzynarodowego traktatu uzupełniającego Ramową Konwencję Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu podpisaną w Kioto. Traktat wymusił

zmniejszenie emisji CO₂ netto we wszystkich sektorach gospodarki. Podczas COP21 postawiono za cel ograniczenie wzrostu temperatury na świecie poniżej 2°C względem poziomu preindustrialnego. Jednocześnie uznano, że do



Mgr inż. Marcin BIERNACKI (ORCID: 0000-0002-8041-4208) w roku 2019 ukończył studia I stopnia, a w 2021 r. studia II stopnia w zakresie ochrony środowiska na Wydziale Przyrodniczo-Technicznym Uniwersytetu Opolskiego. Od 2022 r. realizuje doktorat wdrożeniowy na tej samej uczelni. Od 2019 r. zawodowo jest związany z Siecią Badawczą Łukasiewicz – Instytutem Ceramiki i Materiałów Budowlanych, obecnie jako lider Grupy Badawczej Monitorowanie Środowiska. Specjalność – odpady, ochrona środowiska, GOZ, biopaliwa, biogaz.



Dr Joanna POLUSZYŃSKA (ORCID: 0000-0001-7326-9615) w roku 1998 ukończyła studia na wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego, uzyskując stopień magistra chemii ze specjalnością agrobiokimia. W 2015 r. uzyskała stopień doktora nauk o Ziemi w dyscyplinie geologia na AGH w Krakowie. Od 1998 r. pracuje w obecnym Siecią Badawczą Łukasiewicz – Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, od 2022 r. na stanowisku dyrektora Centrum Inżynierii Środowiska. Specjalność – chemia analityczna, chemia organiczna, monitorowanie środowiska, zagospodarowanie odpadów, wykorzystanie surowców odpadowych, GOZ, opracowywanie nowych produktów, technologii i metod analitycznych.

*** Adres do korespondencji:**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Cementowa 8, 31-983 Kraków, tel.: (77) 408-33-20, e-mail: marcin.biernacki@icimb.lukasiewicz.gov.pl

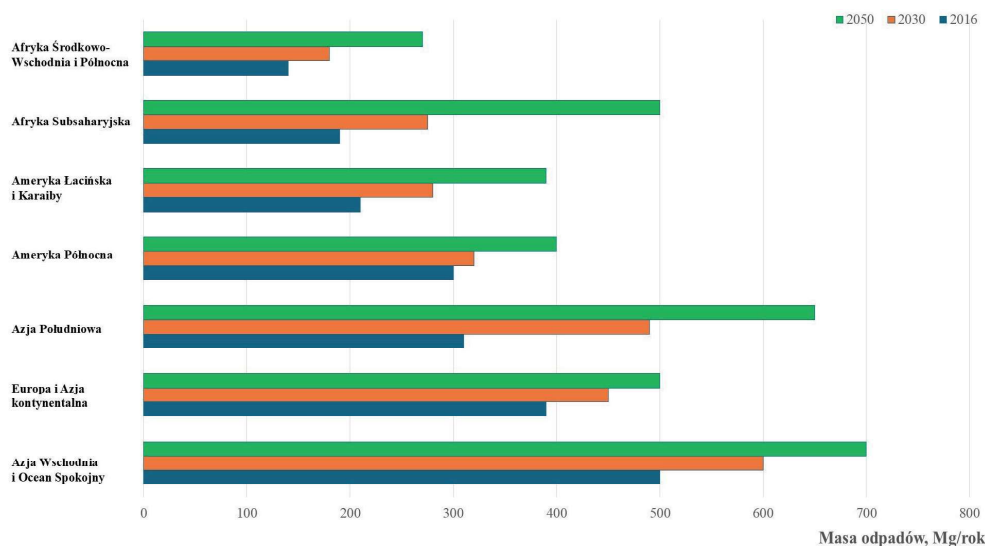


Fig. 1. Projected generation of solid waste^[6]

Rys. 1. Prognozowane wytwarzanie odpadów stałych^[6]

kwestii emisji CO₂ należy podejść bardziej restrykcyjnie, z celem zmniejszenia jej o 45% do 2030 r. w porównaniu z 2010 r. Należy również osiągnąć zerową emisję CO₂ netto do połowy stulecia i znaczne zmniejszenie emisji innych gazów cieplarnianych^[1].

Jednym ze sposobów ograniczania emisji CO₂ jest energetyczne wykorzystanie surowców pochodzących np. z mechaniczno-biologicznego przetwarzania odpadów (MBT). Jest to proces stosowany do przetwarzania pozostałości stałych odpadów komunalnych zgodnie z dyrektywą UE w sprawie składowania odpadów. Jednym z produktów MBT są stałe paliwa wtórne SRF (*solid refuse fuels*), zwane również paliwami alternatywnymi. Takie paliwa zawierają materię biologiczną, dzięki czemu są częściowo neutralne pod względem emisji CO₂ z uwagi na cykl węgla, który zachodzi w przyrodzie. Rośliny w trakcie życia wbudowują CO₂ w swoją strukturę, natomiast podczas energetycznego wykorzystania uwalniają ten sam zaabsorbowany ditlenek węgla^[2].

Energetyczne wykorzystanie odpadów staje się coraz ważniejsze, przede wszystkim ze względów środowiskowych. Jednym ze światowych problemów są znaczne ilości składowanych odpadów. Drugi problem to konieczność ograniczenia emisji CO₂ do atmosfery. Spalanie paliw kopalnych, takich jak węgiel brunatny i węgiel kamienny, zwiększa stężenie CO₂ w atmosferze i intensyfikuje globalne ocieplenie. Węgiel zawarty w biomase krąży w tzw. małym obiegu

węgla, czyli emisje biogenego CO₂ nie zwiększają stężenia ditlenku węgla w atmosferze^[3]. Zgodnie z dyrektywą (UE) 2018/2001 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, jednym ze źródeł takiej energii jest biomasa, w tym ta pochodząca z odpadów^[4]. W elektrowniach węglowych, które współspalają biomasę, jest ona dozowana w osobnej linii w celu precyzyjnego określenia jej ilości. Podmioty, takie jak spalarnie odpadów, elektrociepłownie i cementownie spalają biomasę w postaci paliwa alternatywnego (SRF), które

jest trudne do jednoznacznego zdefiniowania co do ilości zawartej w nim biomasy.

Konsekwencją zwiększania ilości spalanych w różnych ilościach paliw zawierających biomasę była konieczność opracowania wiarygodnych i sprawdzonych metod oznaczania zawartości frakcji biogennej w paliwach. W przypadku SRF, gdy skład mieszaniny nie jest znany, jedynym wiarygodnym sposobem jest oznaczenie udziału biomasy na podstawie oznaczenia izotopu ¹⁴C. Zależność między zawartością ¹⁴C w próbce a zawartością biomasy jest liniowa i może być wykorzystana do określenia frakcji biogennej w szerokiej gamie próbek^[3].

Metody oznaczania zawartości frakcji biodegradowalnej w paliwach stałych ewoluują wraz z zapotrzebowaniem rynku. Klasyczne metody, takie jak metoda selektywnego rozpuszczania (SDM) lub metoda sortowania ręcznego (MSM), nie zapewniają prawidłowych i powtarzalnych wyników. Metody wykorzystujące izotop węgla ¹⁴C (metoda ciekłej scyntylacji (LSC) oraz metoda akceleratorowej spektrometrii mas (AMS)) są bardzo czułe. Analiza opiera się na oznaczaniu CO₂ emitowanego z próbki w trakcie jej utlenienia, co w dużej mierze eliminuje błędy pomiarowe charakterystyczne dla metod klasycznych. Badania wykazują istotne różnice nie tylko w wynikach pomiędzy metodami opartymi na izotopie ¹⁴C a metodą SDM. Badania przeprowadzone przez Muir i współpr.^[5] wykazały istotne różnice w wynikach próbek badanych metodą SDM. Różnice w wynikach przekazanych przez niezależne laboratoria wynosiły prawie 100%. W przypadku metod AMS i LSC opartych na izotopie ¹⁴C uzyskane wyniki są powtarzalne. Do zalet tych metod należy możliwość analizy jednorodnych gazów powstających z odpadów podczas procesu przygotowania próbki poprzez utlenianie. Analiza chemiczna SDM i metoda MSM dają wyniki zawyżone nawet o 30% w porównaniu z technikami wykorzystującymi izotop węgla ¹⁴C. Ze względu na wykorzystanie wyników badań do celów rozliczania emisji CO₂, tak duże



Prof. dr hab. inż. Piotr P. WIECZOREK (ORCID: 0000-0002-0016-0114) w roku 1978 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Na tej uczelni w 1982 r. obronił pracę doktorską. Od 1981 r. pracuje w Instytucie/Wydziale Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu (obecnie Uniwersytet Opolski). Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej w 2001 r., a w 2008 r. otrzymał tytuł profesora. Od 2009 r. jest profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Opolskiego. W przeszłości był m.in. prorektorem UO (2008–2012), dziekanem Wydziału Chemii UO (2012–2019) i dyrektorem Instytutu Chemii UO (2019–2023). Specjalność – chemia organiczna, chemia analityczna, techniki rozdzielania związków organicznych, rozdzielanie i oznaczanie czystości optycznej stereoizomerów, chromatografia i inne metody separacyjne (HPLC, GC, CZE), metody przygotowania próbek, biodegradacja ksenobiotyków, substancje biologicznie aktywne.

Table 1. Component categories for the manual sorting method according to standard^[13]Tabela 1. Kategorie komponentów dla metody ręcznego sortowania wg normy^[13]

Frakcja	Frakcja charakteryzowana jako	Biomasa/nie biomasa/frakcja obojętna
Odpady biologiczne	biomasa	biomasa
Papier/karton	biomasa	biomasa
Drewno	biomasa	biomasa
Tkanina (np. papierowa)	biomasa	biomasa
Materiał tekstylny	frakcja zmieszana, główny składnik to biomasa	należy wykonać oznaczenie jedną z innych dostępnych metod przedstawionych w normie ^[13]
Skóra	frakcja w większości składająca się z biomasy	biomasa
Kauczuk naturalny	brak danych	należy wykonać oznaczenie jedną z innych dostępnych metod przedstawionych w normie ^[13]
Szkło	frakcja obojętna, zawierająca głównie zanieczyszczenia biomasy	frakcja obojętna
Kamienie	frakcja obojętna, zawierająca głównie zanieczyszczenia biomasy	frakcja obojętna
Frakcja < 10 mm	frakcja < 10 mm	należy wykonać oznaczenie jedną z innych dostępnych metod przedstawionych w normie ^[13]
Tworzywo sztuczne	frakcja nie biomasy	należy wykonać oznaczenie jedną z innych dostępnych metod przedstawionych w normie ^[13]
Dywany/maty	frakcja zmieszana zawierająca głównie nie biomasę	nie biomasa
Metale żelazne	frakcja obojętna, zawierająca głównie zanieczyszczenia nie biomasy	frakcja obojętna

rozbieżności eliminują niedokładne metody, które generują znaczne błędy pomiarowe.

Celem pracy było przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat dostępnych metod oznaczania zawartości biomasy, ich zalet oraz wad, a także wskazanie najdokładniejszej metody badawczej i perspektyw na przyszłość.

Energetyczne wykorzystanie odpadów

Na świecie wytwarza się 2 Pg stałych odpadów komunalnych rocznie. Jedna osoba wytwarza średnio 0,74 kg takich odpadów dziennie. Prognozy wskazują, że do 2050 r. średnia światowa przekroczy 3 Pg rocznie. Na rys. 1 przedstawiono zestawienie odpadów wytworzonych w poszczególnych częściach świata w 2016 r. wraz z prognozami na lata 2030 i 2050. Jak wskazują prognozy, szybko rozwijające się regiony, takie jak Afryka Subsaharyjska, Azja Południowa, Bliski Wschód i Afryka Północna, potroją ilość wytwarzanych odpadów^[6]. W różnych częściach świata występują znaczne różnice w składzie stałych odpadów komunalnych, jednak można przyjąć, że większość takich odpadów stanowią odpady spożywcze, odpady zielone, tworzywa sztuczne, papier, tektura, metal, szkło, guma oraz drewno. Główne różnice w składzie wynikają z zamożności danego regionu i warunków klimatycznych. Według Kahawalage i współpr.^[6] obecnie większość odpadów na świecie (ok. 40%) trafia na składowiska, 19% jest poddawanych recyklingowi materiałowemu lub kompostowanych, a 11% jest przetwarzanych z odzyskiem energii. Warto zauważyć, że są to średnie liczby dla całego świata. Sytuacja jest zróżnicowana w poszczególnych częściach świata i jest znacznie gorsza w regionach, takich jak Ameryka Łacińska, Afryka

Subsaharyjska i Karaiby, gdzie ponad 93% wytwarzanych odpadów trafia na składowiska^[6]. Idea kompleksowej gospodarki odpadami polega na tym, że obróbce termicznej poddawane są tylko te pozostałości, których nie można zagospodarować innymi metodami, zgodnie z hierarchią postępowania z odpadami poprzez np. recykling materiałowy, ponowne użycie lub kompostowanie. Jest to część gospodarki o obiegu zamkniętym GOZ^[7].

Produktem powstającym w instalacjach mechaniczno-biologicznego przekształcania odpadów (MBT) jest wyselekcjonowana frakcja odpadów palnych. Każdy materiał lub substancja, która może być wykorzystana jako paliwo (inne niż paliwa kopalne), jest paliwem alternatywnym (RDF). Różnica między RDF a SRF polega na stanie fizycznym paliwa. SRF ogranicza się do paliw stałych, podczas gdy RDF odnosi się do wszystkich paliw alternatywnych (stałych, ciekłych, gazowych). Paliwa te znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki. Odpady jako paliwa alternatywne są wykorzystywane w wielu instalacjach do produkcji energii. Takim przykładem wykorzystania odpadów jest przemysł cementowy, gdzie paliwa alternatywne służą jako źródło energii, a pozostałości po spalaniu (tzw. popioły lotne) wchodzi w skład produktu końcowego, klinkieru. Mamy tu zatem do czynienia z wykorzystaniem odpadów w bezodpadowym procesie produkcji, zgodnie z zasadami GOZ^[6].

SRF wytwarzane są zarówno ze zmieszanych odpadów komunalnych, jak i jednorodnych odpadów przemysłowych. Produkcja SRF ma na celu przede wszystkim: wytwarzanie jak najbardziej kalorycznego paliwa, a także wyeliminowanie substancji niebezpiecznych z odpadów. Paliwa odnawialne często zawierają duże ilości materii biologicznej,

co sprawia, że SRF są częściowo neutralne pod względem emisji ditlenku węgla. Materia ta, oznaczona jako xB, jest definiowana jako materiał wytworzony w wyniku naturalnych procesów przez organizmy żywe, ale nie skamieniały ani nie uzyskany z zasobów kopalnych^{2, 7)}. Zgodnie z definicją zawartą w dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji z instalacji przemysłowych⁸⁾ termin „zmieszane odpady komunalne” należy rozumieć jako odpady z gospodarstw domowych, a także odpady handlowe, przemysłowe i instytucjonalne, które ze względu na swój charakter i skład są podobne do odpadów z gospodarstw domowych. Zgodnie z wytycznymi dyrektywy⁸⁾ SRF powstające z takich odpadów nie mogą zawierać w swoim składzie paliw kopalnych i substancji niebezpiecznych. Jednym ze składników SRF są opony samochodowe, których skład i właściwości spalania są zbliżone do węgla kamiennego. Takie paliwa z opon osiągają wysoką zawartość węgla całkowitego (60–70%) i wartość opałową w przedziale 26,4–30,2 MJ/kg. Miejsce SRF w ogólnie rozumianej grupie odpadów przedstawiono na rys. 2. Głównymi kierunkami wykorzystania SRF jest

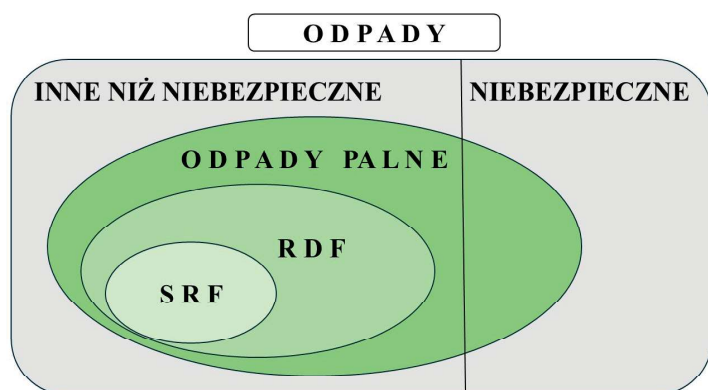


Fig. 2. Location of SRF on the waste map⁹⁾

Rys. 2. Lokalizacja SRF na mapie odpadów⁹⁾

produkcja energii i ciepła, a ich znaczącym odbiorcą jest przemysł cementowy^{2, 7–9)}.

Zgodnie z kryteriami określonymi przez normę¹⁰⁾ do najważniejszych parametrów paliwa należą: wartość opałowa oraz zawartość chloru i rtęci¹⁾. Do celów obliczania współczynników emisji dla systemu EU ETS zgodnie z rozporządzeniem wykonawczym Komisji (UE) 2018/2066 z dnia 19 grudnia 2018 r.¹¹⁾ należy określić następujące parametry: wartość opałowa, wilgotność, całkowita zawartość węgla oraz zawartość biomasy. Paliwa alternatywne z odpadów są chętnie wykorzystywane w przemyśle nie tylko ze względu na ich cenę (często dostawca płaci podmiotowi spalającemu je). Drugim ważnym aspektem jest fakt, że zmniejsza to emisję gazów cieplarnianych (głównie metanu pochodzącego z rozkładu materii organicznej)^{9, 10)} wynikającą ze składowania i rozkładu frakcji zawierających biomasę. Rosnące zainteresowanie tym paliwem związane jest również z wprowadzonym systemem handlu emisjami oraz opłatami związanymi z emisją CO₂ do atmosfery¹¹⁾.

Oznaczanie zawartości substancji biogennej w paliwach jest szczególnie ważne dla termicznego przekształcania odpadów. Zgodnie z rozporządzeniami^{8, 11)} wyróżnia się następujące wskaźniki: emisja całkowita, biogenna i niebiogenna. Emisja pochodzenia biogennej nie jest obciążona opłatami z tytułu uprawnień do handlu emisjami EU ETS²⁾. W celu określenia udziału biomasy należy wykonać szereg zadań, począwszy od pobrania średniej próbki, poprzez odpowiednie przygotowanie próbek do analizy, aż po samą analizę z wykorzystaniem np. analiz manualnych MSM (*manual sorting method*), analizy selektywnego roztrawiania, SDM, metod wykorzystujących izotop ¹⁴C lub metod bilansu masy i energii⁵⁾.

Metody analizy zawartości biomasy w próbkach stałych paliw alternatywnych (SRF)

Metoda sortowania ręcznego

Metoda MSM polega na sortowaniu próbki na frakcję odpadów pierwotnych, takich jak papier, tektura, tekstylia i tworzywa sztuczne. Metoda jest najprostsza i wymaga najmniejszych nakładów finansowych. Do jej wykonania potrzebne jest jedynie sito o średnicy 10 mm, waga z dokładnością do 0,1 g, pojemniki na posortowane frakcje oraz eksykator. Proces polega na oddzieleniu poszczególnych frakcji paliwowych od próbki powyżej 10 mm. Części < 10 mm są uważane za frakcję drobną⁵⁾. W tabeli 1 przedstawiono poszczególne frakcje wyróżnione w metodzie MSM.

Po oddzieleniu poszczególnych składników paliwa należy je wysuszyć, następnie zważyć i obliczyć wyniki. Zgodnie z tabelą 1 metoda nie zawsze zapewni dokładny wynik, zwłaszcza w przypadku paliw o złożonej charakterystyce⁵⁾. Metoda ręcznego sortowania może być stosowana na przykład do optymalizacji procesów w zakładach MBP. Wymaga ona znacznego nakładu czasowego potrzebnego do jej wykonania. Zastosowanie tej metody wiąże się z dużą niepewnością w uzyskiwanych wynikach. Dodatkowym ograniczeniem jest wielkość frakcji badanych materiałów, w przypadku SRF są to rozmiary < 30–40 mm, a często nawet < 10 mm, co utrudnia prawidłowe przeprowadzenie badania. Innym problemem są np. tworzywa sztuczne pochodzenia biologicznego, ponieważ analityk nie jest w stanie jednoznacznie określić, czy ma do czynienia z biomasą, czy nie biomasą²⁾.

Metoda selektywnego rozpuszczania

SDM (metoda grawimetryczna) jest uważana za dokładniejszą metodę niż MSM i jest znacznie częściej stosowana przez zakłady, które produkują lub wykorzystują SRF do celów energetycznych. Metoda polega na poddaniu próbki działaniu 78-proc. kwasu siarkowego i 35-proc. nadtlenu wodoru. Roztworzoną część próbki suszy się w temp. 105°C i określa całkowitą zawartość węgla. Do obliczenia wyniku wymagana jest całkowita zawartość węgla TC w próbce

Table 2. Selective dissolution method (SDM) performance for selected biomass and non-biomass materials¹³⁾

Tabela 2. Wydajność metody selektywnego rozpuszczania (SDM) dla wybranych materiałów z biomasy i z nie biomasy¹³⁾

Biomasa (tak/nie)	Material	Wynik, %	Błąd, %
Tak	pestki wiśni	94,0	5,2
Tak	kauczuk naturalny	84,0	3,3
Tak	olej do smażenia	41,0	2,5
Tak	ECOPLA® (na bazie kukurydzy)	0,0	0,2
Nie	kauczuk butylowy	0,0	13,7
Nie	węgiel kamienny	43,5	10,6
Nie	silikon	86,0	6,1
Nie	pianka poliuretanowa	98,0	0,1

przed i po jej rozтворzeniu, zawartość popiołu (jeśli jest większa niż 10%, należy również oznaczyć TC i uwzględnić w obliczeniach) i masa próbki przed i po rozтворzeniu. Procedura opiera się na zasadzie, że biomasa rozpuszcza się w roztworze, podczas gdy składniki paliw kopalnych nie. Metoda selektywnego roztworzenia wymaga podstawowego wyposażenia laboratoryjnego: kolb stożkowych o pojemności 500 mL, wagi analitycznej o dokładności 0,1 mg, pieca oporowego z możliwością osiągania temperatur powyżej 550°C, zestawu filtracyjnego z filtrami szklanymi oraz analizatora TC^{5, 12)}. Zastosowanie H₂SO₄ i H₂O₂ w roztwarzaniu SRF ma na celu odzwierciedlenie rozkładu biomasy w środowisku naturalnym podczas procesu biodegradacji. Produktami rozkładu są woda, CO₂ i proste nietoksyczne związki mineralne. Metoda została pierwotnie opracowana w celu określenia zawartości frakcji biodegradowalnej w kompoście. Autorzy metody przyjęli nieprecyzyjne i mocno uogólnione założenie, że to, co jest biomasą, równa się temu, co ulega biodegradacji. Metoda SDM, mimo że jest dokładniejsza niż MSM, ma wiele ograniczeń, np. przy badaniu niektórych biodegradowalnych tworzyw sztucznych pochodzących w 100% z biomasy metoda wskazuje 0% biomasy. Z kolei nylon i poliuretan, które nie zawierają biomasy, są oznaczane jako 100% biomasy w metodzie SDM^{5, 14)}.

W tabeli 2 przedstawione jest zestawienie wydajności metody SDM, zawartych w normie¹³⁾, w teście selektywnego rozpuszczania SDM dla wybranych materiałów.

Z badań przeprowadzonych przez Muiri i współpr.⁵⁾ wynika, że metoda SDM nie jest dokładna, a problemy występują nawet w przypadku tej samej partii materiału, ale o różnym stopniu rozdrobnienia. Metoda selektywnego rozpuszczania nie może być stosowana do oznaczania biomasy w odpadach i produktach sklasyfikowanych jako biomasa neutralna pod względem emisji CO₂. W szczególności nie może być stosowana do węgla drzewnego, koksu i paliw kopalnych. Jagustyn i współpr.¹⁴⁾ podkreślają, że metody nie można wykorzystywać w przypadku SRF, które zawierają więcej niż 10% mas. kauczuku syntetycznego, kauczuku

naturalnego, więcej niż 5% mas. poliuretanów i innych polimerów z grupami aminowymi, nylonów, biodegradowalnych tworzyw sztucznych wytwarzanych z paliw kopalnych, tworzyw sztucznych pochodzenia biogenego, wełny i wiskozy, olejów i tłuszczów pochodzących z biomasy^{5, 14)}.

Metody oparte na izotopie promieniotwórczym ¹⁴C

Radioaktywny izotop węgla ¹⁴C powstaje w atmosferze ziemskiej w wyniku reakcji neutronów pochodzących z wysokoenergetycznego promieniowania kosmicznego z jądrami azotu. Wraz z innymi izotopami węgla wchodzi w biologiczny i geochemiczny obieg węgla. Węgiel jest budulcem organizmów żywych, a zawartość ¹⁴C w organizmie żywym jest odzwierciedleniem stanu atmosfery podczas jego życia. Po śmierci organizmu rozpoczyna się proces rozpadu promieniotwórczego, który jest podstawą do prowadzenia badań¹⁵⁾. Współczesny CO₂ składa się ze stabilnych izotopów ¹²C i ¹³C. Atmosfera zawiera również izotop promieniotwórczy ¹⁴C. Stężenie ¹⁴C wynosi ok. 1 atom na 10¹² atomów innych izotopów. W metodach wykorzystujących izotop węgla węgiel kopalny różni się od węgla zawierającego biomasę brakiem izotopu ¹⁴C w swoim składzie. Zawartość frakcji biogennej w paliwach lub odpadach jest proporcjonalna do zawartości tego izotopu, co oznacza, że im więcej ¹⁴C, tym więcej frakcji biogennej^{5, 16)}.

Metody oparte na węglu ¹⁴C do oznaczania biogennej i kopalnej frakcji węgla w próbkach są opisywane od lat 50. XX w. w różnych dziedzinach badawczych, takich jak badania atmosfery i określanie autentyczności żywności. Kopalne źródła węgla, takie jak gaz ziemny, węgiel kamienny, olej mineralny, ropa naftowa i jej produkty, nie zawierają ¹⁴C ze względu na ich wiek. Jego okres półtrwania wynosi 5730±40 lat. Źródła węgla młodsze niż 200 lat, takie jak biomasa, charakteryzują się dobrze mierzalnymi wartościami ¹⁴C, które są średnią wartością ¹⁴C w atmosferze w okresie, w którym organizm żył. W 2010 r. w literaturze przedmiotu pojawiły się informacje o możliwości oznaczania zawartości frakcji biomasy metodami opartymi na izotopie węgla ¹⁴C³⁾. Głównym problemem metody jest wpływ tzw. efektu bombowego. Eksperymenty z bronią jądrową przeprowadzone w latach 1952–1962 znacząco zmieniły poziom ¹⁴C w atmosferze. Kluczem do prawidłowego oznaczenia frakcji biogennej jest prawidłowa identyfikacja okresu, z którego może pochodzić próbka. Biomasa uprawiana przed próbami naziemnymi bomb atomowych ma dobrze zdefiniowany charakter aktywności ¹⁴C, ponieważ jej poziom w atmosferze wahał się zaledwie o kilka punktów procentowych¹⁵⁾. Stężenie ¹⁴C pozostaje stosunkowo stabilne od tysiącleci, poniżej 100 pMC (*percent modern carbon*). Próby jądrowe w latach 50. XX w. spowodowały 2-krotny wzrost jego stężenia. W 1963 r. na półkuli północnej było to ok. 200 pMC. Według Povineca i współpr.¹⁷⁾ poziom ¹⁴C w roślinach naziemnych (np. słojach drzew, winogronach) w wyniku transportu atmosferycznego ditlenku węgla oznaczonego antropogenicznym ¹⁴C osiągnął najwyższy poziom rok

później. Od tego czasu poziom ten stale spada i w 2011 r. wynosił 104 pMC. Spadek ten jest związany z przedostawaniem się węgla do oceanów, flory i fauny, a od końca XIX w. zawartość izotopów jest rozcieńczana przez intensywne spalanie paliw kopalnych, które nie zawierają w swoim składzie radiowęglu¹⁷⁾. Zawartość ^{14}C we współczesnej biomase odzwierciedla procesy zachodzące w atmosferze, np. 70-letnie drzewo ścięte w 2010 r. rosło w latach poprzedzających „efekt bomby”, a także podczas maksimum atmosferycznego w 1963 r., w związku z czym wartość ^{14}C dla samego drzewa i produktów z niego wykonanych będzie odzwierciedlał średni poziom z tamtych lat. Świeża biomasa, np. z traw, będzie odzwierciedlał aktualny stan atmosfery. Wahania zawartości ^{14}C w atmosferze wpływają na obliczanie zawartości biomasy w badanych próbkach. Zgodnie z zaleceniami europejskiej normy¹³⁾ oraz amerykańskiej normy¹⁸⁾ wyniki dla biomasy świeżej należy pomnożyć przez wartość 0,95 pMC. W przypadku starszej biomasy współczynnik ten będzie zawyżał wynik, ponieważ średnia wartość pMC będzie różna w zależności od wieku próbki, jak pokazano na rys. 3. Na przykład w przypadku odpadów i SRF wartość pMC w 2008 r. wynosiła 113,0^{5, 13, 18)}.

Próby jądrowe nie są jedynym źródłem zaburzeń zawartości ^{14}C w atmosferze. Innym czynnikiem antropogenicznym są elektrownie jądrowe, które mogą wpływać na zawartość radiowęglu w swoim otoczeniu, zwiększając tym samym jego stężenie w stosunku do innych części globu. Oprócz prób jądrowych głównymi źródłami antropogenicznego ^{14}C w środowisku były awarie jądrowe (Czarnobyl, Fukushima) oraz emisje z zakładów przetwarzania odpadów jądrowych (np. Sellafield w Wielkiej Brytanii i La Hague we Francji). Jak pokazują badania, w ostatnich latach głównymi przyczynami zmienności stężenia ^{14}C w atmosferze są emisje CO_2 z paliw kopalnych, powstające podczas ich spalania. Drugą przyczyną, już nie antropogeniczną, jest wymiana CO_2 między atmosferą a oceanami^{15, 17)}.

Zawartość izotopu ^{14}C w drewnie jest jak ludzki odcisk palca, zawiera informacje o stanie atmosfery podczas wzrostu rośliny. To właśnie drewno lub produkty z niego wytwarzane, takie jak papier i tektura, są jednym z głównych składników SRF¹⁶⁾.

Główne składniki SRF i ich wiek wg Obermoser i współpr.¹⁶⁾ to: (i) odpady kuchenne i ogrodowe – świeża biomasa, która została wyhodowana w ostatnich latach, odzwierciedlająca obecny poziom ^{14}C w atmosferze; (ii) papier i tektura (w tym środki higieny osobistej) – główna część frakcji biogennej w SRF oraz materiały produkowane z drewna w wieku 5–90 lat; (iii) tekstylia – w ich składzie znajdują się przede wszystkim włókna naturalne, takie jak bawełna, wełna, konopie i jedwab, oraz włókna syntetyczne, takie jak poliestr, aramid, akryl i nylon; ich wiek szacuje się na 2–25 lat; (iv) frakcje drewna – ich głównym składnikiem jest drewno konstrukcyjne pochodzące z rozbórki i renowacji budynków oraz stare meble; wiek takich odpadów wynosi 50–120 lat, a badania przeprowadzone

przez Europejską Federację Producentów Mebli w 2005 r. wykazały, że średnia długość użytkowania mebli wynosi 10–25 lat; (v) osady ściekowe – w przypadku osadów ściekowych, podobnie jak w przypadku odpadów kuchennych i ogrodowych, mamy do czynienia ze świeżą biomasa; (vi) złom opon – surowce wykorzystywane do produkcji opon to guma, sadza, stal i inne materiały, prawie 40% kauczuku składa się z kauczuku naturalnego; wiek biomasy w oponach waha się w zakresie 3–10 lat; (vii) mączka mięsno-kostna – to również świeża biomasa¹⁶⁾.

Przyjmuje się, że materia biogenna składa się z odpadów w wieku 1–100 lat. Stąd norma¹³⁾ przewiduje dla SRF uśredniony współczynnik referencyjny pMC = 107. Z badań przeprowadzonych przez Obermoser i współpr.¹⁶⁾ wynika, że zastosowanie takiego czynnika może zawyżać średnią zawartość biomasy w badanych próbkach. Jednym ze sposobów na zmniejszenie niepewności metod radiowęglowych byłby odpowiedni dobór współczynnika pMC w stosunku do frakcji odpadowej zawartej w paliwie¹⁶⁾.

Pomiar zawartości izotopów ^{12}C i ^{13}C jest częścią rutyny laboratoryjnej, natomiast oznaczenie ilości ^{14}C jest znacznie trudniejsze ze względu na jego małe stężenie. Radiowęgiel można mierzyć za pomocą licznika ciekło-scyntylacyjnego lub akceleratorowej spektrometrii mas.^{13, 16, 19)}

Sto procent współczesnego węgla (100 pMC) odpowiada 0,7459 aktywności izotopu ^{14}C w standardzie kwasu szczawiowego II (SRM-4990C, oznaczanym jako OX_{II}). Aktywność tego standardu wynosi dokładnie 134,07 pMC. W przypadku substancji składającej się wyłącznie z węgla kopalnego wartość pMC wynosi 0. W przypadku mieszaniny węgla kopalnego i biomasy wynik ten będzie zależał od udziału masowego obu składników¹³⁾. OX_{II} jest podstawowym wzorcem stosowanym do oznaczania izotopu węgla ^{14}C , stosowanego do bieżącej kontroli zawartości biomasy w paliwach. Freeman i współpr.²⁰⁾ posługują się tzw. wzorcem wtórnym, np. kwasem humusowym lub zacierem jęczmiennym.

Procedury opisane w normach^{13, 18)} zostały pierwotnie opracowane w celu określenia wieku różnych materiałów. Metody te zostały przystosowane do oznaczania zawartości frakcji biomasy^{18, 21)}.

Metoda ciekłej scyntylacji (LSC)

Pierwsza metoda pomiaru radiowęglu ^{14}C zastosowana przez Libby’ego polegała na zliczaniu β cząstek za pomocą zmodyfikowanych liczników Geigera. Kolejnym osiągnięciem była konwersja próbek do gazowego CO_2 i pomiary za pomocą liczników proporcjonalnych (GPC). Metoda jonizacji beta była szeroko stosowana na początku ery pomiarów radiowęglowych (lata 50. i 60. XX w.). Współcześnie metody te zostały całkowicie porzucone na rzecz metod dokładniejszych i zapewniających niższe wartości niepewności, głównie LSC i AMS^{15, 22)}. Pierwsze prace nad LSC podjęto w latach 50. XX w. Podstawową zasadą LSC jest absorpcja energii promieniowania przez scyntylatory, a następnie reemisja energii

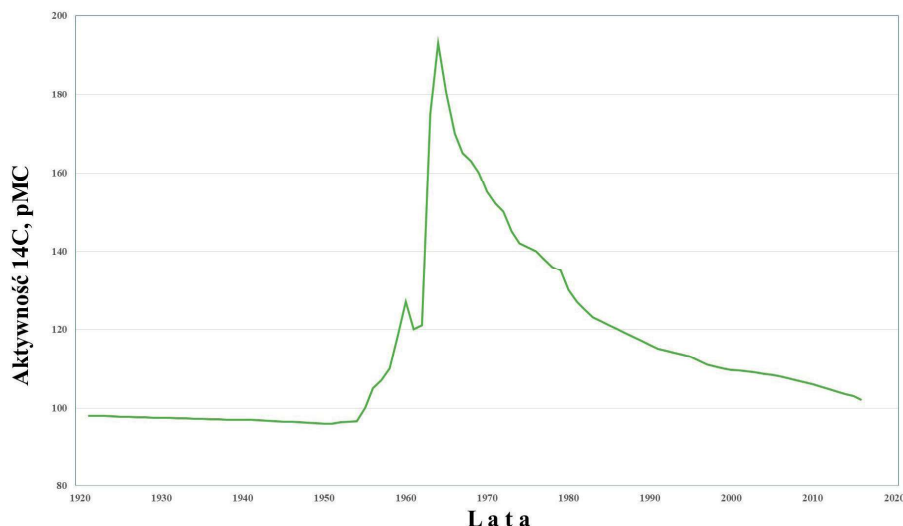


Fig. 3. ^{14}C values, pMC from tree ring studies in North America (data before 1959), and average annual ^{14}C values from Vermont, Schauinsland and Jungfraujoch Stations for the period 1959–2003³⁾ and for 2015¹³⁾

Rys. 3. Wartości ^{14}C , pMC z badań stojów drzew w Ameryce Północnej (dane sprzed 1959 r.) oraz średnie roczne wartości ^{14}C ze stacji Vermont, Schauinsland i Jungfraujoch w okresie 1959–2003 r.³⁾ i w 2015 r.¹³⁾

w postaci impulsów świetlnych. Ilość emitowanego światła jest proporcjonalna do energii promieniowania. Nowoczesne systemy detektorów scyntylacyjnych wykorzystują fotopowielacze (PMT) do przekształcania impulsu świetlnego w impuls ładunkowy²²⁾. Pomiarów próbek dokonuje się za pomocą liczników ciekleo-scyntylacyjnych. Przykładem takiego przygotowania próbki jest absorpcja powstałego CO_2 w roztworze NaOH lub roztworze 3-metoksy-1-propyloaminy (3MPA). Półki są zwykle umieszczane w 20-mL fiolkach poddanych pomiarom LSC, gdzie np. 10 mL to NaOH lub 3MPA z zabsorbowanym CO_2 , a 10 mL to scyntylator. Zadaniem scyntylatora jest wykrywanie promieniowania beta i przekształcanie energii w promieniowanie świetlne, które jest następnie przechwytywane przez fotopowielacz³⁾. Inną formą przygotowania jest przekształcenie węgla w próbce w benzen. Jednym ze sposobów jest karbonizacja próbki, czyli podgrzanie badanego materiału w warunkach beztlenowych. Zwęglone próbki poddaje się bezpośredniej reakcji z litem. Proces ten jest tańszy i szybszy niż bezpośrednia reakcja próbki z litem. Półki zwęglone lub niezwęglone mogą być również poddane procesowi utleniania, a następnie poddane reakcji CO_2 z litem. Proces ten jest znacznie dłuższy. Półki przygotowane tą metodą zazwyczaj mierzy się w fiolkach o pojemności 7 mL. Krajcar Bronić i współpr.¹⁹⁾ w swoich badaniach przeprowadzali próby z użyciem 4 g benzenu na fiolkę i 60 mg scyntylatora.

Sprawność konwersji próbki do benzenu można obliczyć z zależności (1):

$$CE = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_6}}{m_f \cdot c_f} \quad (1)$$

w której $m_{\text{C}_6\text{H}_6}$ oznacza masę otrzymanego benzenu, $c_{\text{C}_6\text{H}_6}$ zawartość węgla w benzenie, która wynosi 96,3%, m_f masę próbki, a c_f zawartość węgla w próbce²³⁾.

Proces odznacza się dużą wydajnością chemicznej konwersji próbki węgla do benzenu, a benzen charakteryzuje się doskonałą przepuszczalnością światła i wysokim procentem zawartości węgla w cząsteczce (92%). W związku z tym metoda ta jest dokładniejsza i pozwala mierzyć mniejsze zawartości ^{14}C ²²⁾. Jednym z czynników przeszkadzających w trakcie pomiaru zawartości ^{14}C jest ^{222}Rn . Można go usunąć poprzez wymrażanie, sublimację i resublimację w temp. -70°C . Badania przeprowadzone przez Tudyka i współpr.²¹⁾ pokazują, że przeprowadzenie 4 cykli procedury oczyszczania pozwala osiągnąć niskie wartości ^{222}Rn wystarczające nawet do radiodatowania. Przeprowadzenie jednej procedury usuwa ok. 80–90% ^{222}Rn . Przy wykonywaniu badań metodą cieklej scyntylacji, w celu obliczenia wyniku, konieczne jest każdorazowe wykonanie pomiaru próbki tła, np.

węgla kamiennego (BCR182), oraz wzorca 100% biomasy, np. kwasu szczawiowego II (SRM 4990C). Wzorzec i tło przygotowuje się taką samą metodą preparatyki jak badaną próbkę. Fiolki używane w pomiarach najczęściej wykonane są ze szkła kwarcowego, szkła boro-krzemowego o małej zawartości potasu (niskie tło fiolki w celu uniknięcia zakłóceń w pomiarze), polietylenu lub polipropylenu^{13, 22)}.

Analiza radiometryczna, wykonywana metodą zliczania LSC, bazuje na zliczaniu cząstek beta powstałych podczas rozpadu atomu ^{14}C . Liczba zliczeń na minutę (CPM) jest miarą aktywności próbki. Jednym z ograniczeń metody jest stosunkowo mała aktywność ^{14}C . Według Chałupnika i współpr.²⁴⁾ jest to ok. 0,225 Bq $^{14}\text{C}/\text{g}$ węgla. Kolejne ograniczenie to mała energia elektronów powstających podczas rozpadu (156 keV). Przy takich wartościach do osiągnięcia precyzji analitycznej wymagane są długie czasy pomiaru próbki, nawet > 15 h. Precyzja metody może być zwiększona poprzez zwiększenie ilości badanej próbki i wydłużenie czasu liczenia (analizy).

W normie¹³⁾ nie opisana jest dokładna procedura przeprowadzania oznaczeń LSC, wskazane są jedynie przykłady metod przygotowania próbki i obliczania wyników^{13, 24)}.

Metoda akceleratorowej spektrometrii mas (AMS)

Akceleratorowa spektrometria mas (AMS) zazwyczaj ma zastosowanie w badaniach archeologicznych, geologicznych lub kryminalistycznych oraz w innych przypadkach, w których ilość próbki jest niewystarczająca do analizy LSC. Technika AMS została opracowana ok. 40 lat temu. Mała aktywność ^{14}C i mała energia elektronów nie wpływają na uzyskiwane wyniki tak jak w przypadku LSC. Technika ta służy do pomiaru stosunku $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ lub $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ w próbce w porównaniu z wzorcem. Jeden gram współczesnego węgla zawiera $6 \cdot 10^{10}$ atomów ^{14}C , system AMS może zmie-

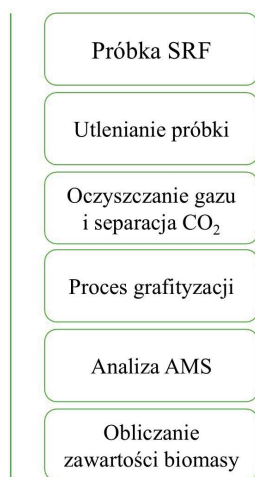


Fig. 4. Scheme of the determination of the biomass fraction content in SRF using accelerator mass spectrometry⁹⁾

Rys. 4. Schemat oznaczania zawartości frakcji biomasy w SRF z wykorzystaniem akceleratorowej spektrometrii mas⁹⁾

rzyć 100 atomów na 1 s. Porównując metodę AMS z LSC, ilość próbki potrzebna do analizy jest znacznie mniejsza dla metody AMS, a czasy analizy są również krótsze (dla LSC czas liczony jest w godzinach, natomiast dla AMS jest to kilka minut). Typowa masa próbki do analizy AMS wynosi 1–2 mg C, dla LSC masa próbki to ok. 1 g^{5, 15, 19)}. Do pomiaru zawartości ¹⁴C w próbce metodą spektrometrii mas niezbędne jest przeprowadzenie procesu grafityzacji. Proces polega na odważeniu próbki do cynowej kapsułki (ok. 4 mg próbki) i jej utlenieniu. Otrzymany CO₂ przenosi się do reaktora, gdzie grafit osadza się na katalizatorze żelazowym w wyniku reakcji CO₂ z H₂ w temp. 580°C. Tate i współpracownicy²⁵⁾ w celu redukcji CO₂ stosują 3–5 mg katalizatora żelazowego i 40–50 mg cynku, aby przyspieszyć reakcję. W przypadku pomiarów AMS, podobnie jak przy LSC, do obliczenia wyniku należy analogicznie przygotować próbkę tła i wzorca^{23, 25)}.

Na rys. 4 przedstawiono schemat ideowy procesu oznaczania zawartości frakcji biomasy metodą AMS¹⁴⁾. Jak wskazuje norma¹³⁾, w technologii AMS próbka przygotowana do grafitu jest przekształcana w wiązkę jonów. Powstałe jony są przyspieszane w polu elektrycznym i odchylane w polu magnetycznym. Poszczególne izotopy są wychwytywane i zliczane na różnych etapach procesu. W tej metodzie nie zlicza się radioaktywnych rozpadów¹³⁾.

Porównanie metod AMS i LSC

Jak wskazują badania przeprowadzone przez Baranyika i współpracowników²³⁾ w Laboratorium Spektrometrii Radiowęglowej i Masowej w Gliwicach, zarówno metody LSC, jak i AMS dają powtarzalne i porównywalne wyniki. Głównym celem przeprowadzonych badań było przetestowanie różnych metod przygotowania i analiz próbek²³⁾. Technika AMS jest bardziej precyzyjna niż LSC, jednak poziomy tła są wyższe i bardziej rozproszone. Z kolei LSC charakteryzuje się zdolnością do osiągania niższych i statystycznie powtarzalnych poziomów tła. Wynika to z wykorzystania

w analizie większej ilości próbki do badań. Metoda AMS w dużej mierze zastąpiła LSC w datowaniu radiowęglowym ze względu na przewagę w wielkości próbki i czasie analizy. Nadal istnieją obszary niszowe, w których LSC ma wyraźną przewagę, np. oznaczanie zawartości biomasy w paliwach alternatywnych, odpadach, paliwach płynnych lub biogazie, tj. głównie w próbkach niejednorodnych. Potwierdzają to badania przeprowadzone przez Chipanovską i współpracowników²⁶⁾, którzy dzięki zoptymalizowanej metodzie przygotowania próbki osiągnęli niepewność pomiaru na poziomie 3,2%^{3, 4)}. Techniki radiowęglowe mogą być również wykorzystywane do innych celów związanych z ograniczaniem wpływu CO₂ na środowisko. W swoich badaniach Finstad i współpracownicy²⁷⁾ pokazują możliwości wykorzystania metod radiowęglowych do określenia skuteczności sekwestracji CO₂ z atmosfery. Jest to kolejny dowód na znaczącą przewagę metod radiowęglowych nad innymi opisanymi metodami. Jest to również możliwość rozwoju metod oznaczania zawartości biogenego CO₂ bezpośrednio w emitowanych gazach⁹⁾.

Pozostałe metody pomiaru zawartości biomasy

Metoda bilansu masy

Metoda bilansu masy wymaga danych wejściowych z instalacji przetwarzającej paliwo oraz składu chemicznego stosowanych surowców⁵⁾. Oznaczanie zawartości frakcji biomasy odbywa się z wykorzystaniem metody bilansu adaptacyjnego (algorytm aBM) oraz analizy elementarnej węgla, wodoru, azotu i siarki (CHNS). Głównym składnikiem niezbędnym do określenia zawartości biomasy jest wiedza na temat składu stosowanego paliwa. Metoda ta wykorzystuje dane dotyczące przepływu materiałów z procesu spalania do określenia ilości biomasy. Głównym ograniczeniem metody jest niewielki rozmiar próbki użytej do badania (kilkaset miligramów). Wiąże się to z koniecznością zmielenia próbki < 200 μm. Jednym ze sposobów zmielenia próbki do tego rozmiaru jest mielenie w kriogenicznym młynie udarowym. Metoda ta może nie mieć zastosowania do SRF, ponieważ paliwa te charakteryzują się dużą niejednorodnością i obecnością np. kauczuku, co znacznie utrudnia homogenizację takiej próbki. Dodatkowo, aby poprawnie obliczyć wynik, niezbędne są informacje na temat składu paliwa (morfologii). Schnöller i współpracownicy²⁸⁾ w swoich badaniach wykorzystali próbki referencyjne przygotowane z papieru i materiału HDPE o znanych proporcjach, co znacznie ułatwiło obliczenie wyniku. SRF są zbyt niejednorodne, aby dokładnie określić skład paliwa, a błędy pomiaru mogą być podobne do błędów metody MSM^{5, 28)}.

Termograwimetria i piroliza z chromatografią GC/MS

W przypadku badania paliw alternatywnych składających się wyłącznie z opon samochodowych Sainz-Rodríguez i współpracownicy²⁹⁾ zaproponowali inne podejście. Do określenia zawartości biomasy autorzy wykorzystali technikę termograwimetryczną (TGA) oraz metodę pirolizy połączoną

z chromatografią gazową/spektrometrią mas (Py-GC/MS)²⁶⁾. Metoda Py-GC/MS polega na pirolizie próbki w atmosferze azotu w temp. 500–600°C. Gazy pirolityczne są transportowane do chromatografu gazowego podłączonego do spektrometru mas pracującego w trybie skanowania. Spektrometr wykrywa i rejestruje określone substancje rozkładające się o masie 35–550 jednostek masy atomowej. Metoda ta polega na ocenie zawartości kauczuku naturalnego w próbce poprzez porównanie uzyskanych wyników z wcześniej przygotowaną krzywą kalibracyjną. Główną wadą metody zauważoną przez autorów jest brak możliwości odróżnienia izoprenu naturalnego od syntetycznego. Poważną wadą metody jest określanie zawartości biomasy jedynie poprzez porównanie otrzymanych wyników z krzywymi kalibracyjnymi sporządzonymi na podstawie próbek o znanej zawartości biomasy. Otrzymane wyniki zależą również od temperatury prowadzenia pirolizy i ekstrakcji²⁹⁾. Metoda TGA polega na pomiarze ubytku masy w próbce wraz ze wzrostem temperatury. Autorzy zakładają, że większość biomasy zawartej w próbce opony będzie „ulatniać się” w temp. 300–525°C.

Podobnie jak w przypadku poprzedniej metody, autorzy wskazują, że może ona jedynie pomóc w oszacowaniu zawartości biomasy w próbkach opon. Termogravimetria i piroliza-GC/MS nie dają wyników zgodnych z teoretyczną zawartością biomasy w próbkach, a wyniki w obu przypadkach różnią się znacznie od znanej zawartości kauczuku naturalnego w próbkach referencyjnych. Według autorów tylko wyniki otrzymane na podstawie metody ¹⁴C można uznać za referencyjne²⁹⁾.

Analiza spektroskopowa SCAR

Metoda SCAR (*saturated-absorption cavity ring-down*) wykorzystuje promieniowanie podczerwone emitowane przez kwantowy laser kaskadowy, który jest sprzężony z wysokiej jakości wnęką Fabry’ego i Perota. Po osiągnięciu odpowiedniego progu promieniowanie jest wyłączane, a następnie mierzony jest czas zaniku sygnału w zależności od tego, jak szybko promieniowanie jest pochłaniane przez cząsteczki ditlenku węgla w próbce. Proces polega na pomiarze ilości ditlenku węgla poprzez analizę widma. Przygotowanie próbki do badania polega na spaleniu jej do czystego CO₂. Jak wykazali Carcione i współpr.³⁰⁾, metoda ta doskonale nadaje się do materiałów jednorodnych. Ich badania przeprowadzono na próbkach skóry o różnym udziale frakcji biogennej. Uzyskane wyniki porównano z wynikami AMS i nie wykazano istotnych odchyleń. Metody nie stosuje się do mieszaniny różnych substancji, takich jak SRF³⁰⁾.

Podsumowanie

Zapotrzebowanie na czystą energię jest równie ważne jak skuteczna utylizacja dużych ilości odpadów, które stanowią zagrożenie dla środowiska. W celu osiągnięcia założeń

gospodarki o obiegu zamkniętym niezbędne jest prawidłowe gospodarowanie odpadami, które stanowią znaczące źródło energii odnawialnej.³¹⁾ Badania Basu i współpr.³²⁾ wskazują, że konieczne są dokładne i precyzyjne metody badawcze, takie jak te oparte na ¹⁴C. Metody statystyczne dają niepewne wyniki w przypadku tak niejednorodnych próbek jak SRF^{31, 32)}. Zastosowanie metody ręcznego sortowania w przypadku SRF jest bardzo utrudnione lub wręcz niemożliwe w przypadku paliw rozdrobnionych < 10 mm. Jak wspomnieli Séverin i współpr.²⁾, metoda SDM jest niewątpliwie dokładniejsza niż MSM, ale może być stosowana tylko w zakładach MBP w celu usprawnienia stosowanych procesów. Niestety, nie ma naukowych dowodów na korelację między wynikami uzyskanymi obiema metodami. Co więcej, analiza chemiczna SDM i metoda MSM dają zawyżone wyniki nawet o 30% w porównaniu z bardziej precyzyjnymi technikami, takimi jak AMS i LSC^{2, 14)}. Badania wykazują istotne różnice nie tylko w wynikach pomiędzy metodami opartymi na izotopie ¹⁴C a metodą SDM. Badania przeprowadzone przez Muir i współpr.⁵⁾ wykazały znaczne różnice w analizach tych samych próbek metodą SDM, sięgające nawet 26,9%. W przypadku metod AMS i LSC uzyskane wyniki są powtarzalne. Ponadto do zalet tych metod należy możliwość badania znormalizowanych gazów powstających z odpadów⁵⁾.

Konsekwencją zwiększenia ilości spalanych paliw zawierających biomasę w różnych ilościach była konieczność narzucenia wiarygodnych i sprawdzonych metod oznaczania zawartości frakcji biogennej w paliwach. W przypadku paliw SRF, gdy skład mieszanki nie jest znany, jedyną wiarygodną metodą jest oznaczenie frakcji biogennej za pomocą metody ¹⁴C³⁾.

Otrzymano: 15-07-2025

Zrecenzowano: 16-07-2025

Zaakceptowano: 21-07-2025

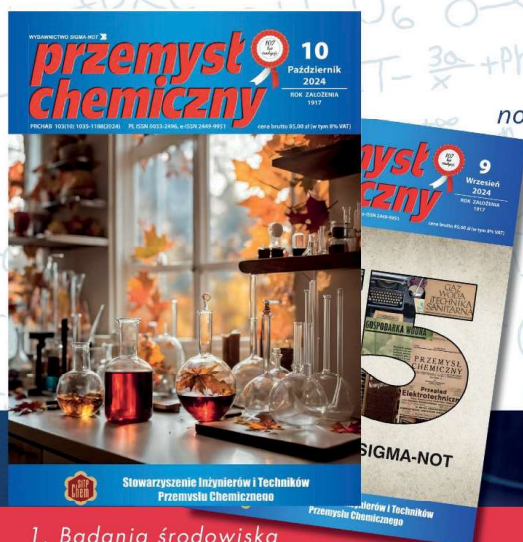
Opublikowano: 11-08-2025

LITERATURA

- [1] United Nations Framework Convention on Climate Change, Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, Paris 30.11–13.12. 2015, Part two: Action taken by the Conference of the Parties at its twenty-first session, 2016.
- [2] M. Séverin, C.A. Velis, P. J. Longhurst, S. J. T. Pollard, *Waste Manage.* 2010, **30**, 1171, doi: 10.1016/J.WASMAN.2010.01.012.
- [3] S.W.L. Palstra, H.A.J. Meijer, *Bioresour. Technol.* 2010, **101**, 3702, doi: 10.1016/j.biortech.2009.12.004.
- [4] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych, *Dz.U. UE* L 328.
- [5] G.K.P. Muir, S. Hayward, B.G. Tripney, G.T. Cook, P. Naysmith, B.M.J. Herbert, M.H. Garnett, M. Wilkinson, *Waste Manage.* 2015, **35**, 293, doi: 10.1016/J.WASMAN.2014.09.023.
- [6] A.C. Kahawalage, M.C. Melaaen, L.A. Tokheim, *Cleaner Waste Syst.* 2023, **4**, 100072, doi: 10.1016/J.CLWAS.2022.100072.
- [7] C. Rosik-Dulewska, *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [8] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola), *Dz.U. UE* L 334.
- [9] G. Spurek, *Struct. Environ.* 2012, **4**, 37.
- [10] PN-EN ISO 21640:2021, *Stale paliwa wtórne – specyfikacje i klasy*.
- [11] Rozporządzenie wykonawcze Komisji (UE) 2018/2066 z dnia 19 grudnia 2018 r. w sprawie monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych na podstawie dyrektywy 2003/87/WE Parlamentu

Europejskiego i Rady oraz zmieniające rozporządzenie Komisji (UE) nr 601/2012, *Dz.U.* UE L 334.

- [12] R. Wasilewski, S. Stelmach, *Chemik* 2011, **65**, 572.
- [13] PN-EN ISO 21644:2021, *Solid recovered fuels. Methods for the determination of biomass content*.
- [14] B. Jagustyn, R. Wasilewski, A. Sobolewski, *Przem. Chem.* 2010, **89**, nr 6, 800.
- [15] I. Krajcar Bronić, B. Obelić, N. Horvatinčić, J. Barešić, A. Sironić, K. Minichreiter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2010, **619**, 491, doi: 10.1016/J.NIMA.2009.11.032.
- [16] M. Obermoser, J. Fellner, H. Rechberger, *Waste Manag. Res.* 2009, **27**, 907, doi: 10.1177/0734242X09349763.
- [17] P.P. Povinec, I. Kontul, M. Ješkovský, J. Kaizer, M. Richtáriková, A. Šivo, J. Zeman, *J. Environ. Radioact.* 2024, **274**, 107401, doi: 10.1016/j.jenvrad.2024.107401.
- [18] ASTM D6866, *Test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and gaseous samples using radiocarbon analysis*.
- [19] I. Krajcar Bronić, A. Sironić, J. Barešić, *Phys. Chem.* 2023, **204**, 110721, doi: 10.1016/J.RADPHYSCH.2022.110721.
- [20] S.P.H.T. Freeman, E. Dunbar, B.G. Tripney, P.L. Ascough, D. Fabel, P. Gulliver, C. McIntyre, P. Naysmith, R.P. Shanks, S. Xu, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B* 2023, **535**, 267, doi: 10.1016/j.nimb.2022.12.014.
- [21] K. Tudyka, F. Pawełczyk, A. Michczyński, *Measurement* 2021, **167**, 108263, doi: 10.1016/j.measurement.2020.108263.
- [22] A.G. Hogg, G.T. Cook, *Radiocarbon* 2022, **64**, 541, doi: 10.1017/RDC.2021.91.
- [23] J.B. Baranyika, N. Piotrowska, A. Michczyński, *Radiocarbon* 2024, **66**, 437, doi: 10.1017/RDC.2024.51.
- [24] S. Chałupnik, M. Wysocka, A. Lubowicz, *Prace Nauk. GIG Górnictwo Środowisko* 2011, **2**, 17.
- [25] A.M. Tate, J. Heile, J. Giacomo, U. Zoppi, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B* 2023, **537**, 23, doi: 10.1016/j.nimb.2023.01.013.
- [26] N. Chipanovska, R. Krištof, P. Gerjol, J.K. Logar, *J. Environ. Radioact.* 2022, **251–252**, doi: 10.1016/j.jenvrad.2022.106985.
- [27] K.M. Finstad, M.M. Smith, G. Beaudoin, G.M. Dipple, R.D. Aines, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B* 2023, **534**, 35, doi: 10.1016/J.NIMB.2022.10.026.
- [28] J. Schnöller, P. Aschenbrenner, M. Hahn, J. Fellner, H. Rechberger, *Waste Manage.* 2014, **34**, 2171, doi: 10.1016/J.WASMAN.2014.07.002.
- [29] L.S. Rodríguez, J.M. Bermejo Muñoz, A. Zambon, J.P. Faure, [w:] *Biomass volume estimation and valorization for energy* (red. J.S. Tulumuru), InTech, 2017, doi: 10.5772/65830.
- [30] F. Carcione, G.A. Defeo, I. Galli, S. Bartalini, D. Mazzotti, *Coatings* 2023, **13**, 892, doi: 10.3390/coatings13050892.
- [31] M. Casau, M.F. Dias, J.C.O. Matias, L.J.R. Nunes, *Resources* 2022, **11**, 35, doi: 10.3390/resources11040035.
- [32] S. Basu, S.J. Lehman, J.B. Miller, A.E. Andrews, C. Sweeney, K.R. Gurney, X. Xu, J. Southon, P.P. Tans, *Resources* 2020, **117**, 13300, doi: 10.1073/pnas.1919032117.



Przemysł Chemiczny jest najstarszym polskim, branżowym czasopismem, wydawanym od 1917 r. Miesięcznik od 1964 r. jest notowany na tzw. liście filadelfijskiej najlepszych naukowych pism świata.

Miesięcznik adresowany jest do **menedżerów krajowego przemysłu chemicznego, inżynierów i technologów w przemyśle, projektantów w biurach projektowych oraz pracowników naukowych w instytutach naukowo-badawczych i na wyższych uczelniach oraz studentów chemii.**

Wszystkie publikowane prace poddawane są recenzji.

dyscypliny powiązane

1. Badania środowiska
2. Bezpieczeństwo chemiczne i ochrona zdrowia
3. Bioinżynieria
4. Biomateriały
5. Biotechnologia
6. Biotechnologia i mikrobiologia stosowana
7. Chemia (ogólnie)
8. Chemia materiałowa
9. Chemia środowiskowa
10. Ekologia
11. Energetyka i inżynieria jądrowa
12. Ekonomia
13. Ekonomia i organizacja przedsiębiorstw
14. Farmakologia, toksykologia i farmaceutyka (różne)
15. Geochemia i petrologia
16. Gospodarka odpadami i utylizacja
17. Inżynieria bezpieczeństwa
18. Inżynieria chemiczna i procesowa
19. Inżynieria energetyczna
20. Inżynieria biomedyczna
21. Inżynieria chemiczna (ogólnie)
22. Inżynieria chemiczna (różnie)
23. Inżynieria przemysłowa
24. Inżynieria środowiskowa
25. Inżynieria materiałowa

26. Inżynieria mechaniczna
27. Marketing
28. Mikrotechnologia i biotechnologia stosowana
29. Modelowanie ekologiczne
30. Multidyscypliny
31. Nauki leśne
32. Ochrona różnorodności biologicznej
33. Ochrona środowiska
34. Organizacja i zarządzanie
35. Polimery i tworzywa sztuczne
36. Powierzchnie, powłoki i warstwy
37. Rachunkowość
38. Rolnictwo i ogrodnictwo
39. Stosunki przemysłowe
40. Strategia i zarządzanie
41. Systemy informacyjne zarządzania
42. Sztuczna inteligencja
43. Technologia paliw
44. Technologia żywności i żywienia
45. Weterynaria
46. Zachowania organizacyjne i zarządzanie zasobami ludzkimi
47. Zanieczyszczenie środowiska
48. Zarządzanie technologią i innowacjami
49. Zastosowania informatyki
50. Zootechnika i rybactwo



www.przemyslchemiczny.com