



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Wydział Nauk Przyrodniczych
Instytut Nauk o Ziemi

Joanna Adamczyk

**Skład chemiczny i mineralny popiołów wytworzonych ze
spalania/współspalania niektórych surowców biomasowych i węgla
kamiennego**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Danuta Smółka- Danielowska prof. UŚ.

Sosnowiec, 2025

Składam najserdeczniejsze podziękowania

Prof. UŚ dr hab. Danucie Smolce-Danielowskiej

za ogromne zaangażowanie, merytoryczne wsparcie oraz cenne wskazówki, które były nieocenione podczas powstawania tej rozprawy doktorskiej. Dziękuję za inspirację, rzetelną krytykę oraz życzliwość, które pozwoliły mi rozwijać warsztat naukowy i ukończyć tę pracę. Jestem głęboko wdzięczna za okazaną cierpliwość i poświęcony czas na każdym etapie badań.

Prof. dr hab. Irinie Galuskinie

Za opiekę w ramach tutoringu eksperckiego dotyczącego mikroskopii elektronowej skaningowej

Dr Arkadiuszowi Krzątale

Za możliwość pracy na SEM i cenne uwagi przy interpretacji wyników analiz

Dr Tomaszowi Krzykawskiemu

Tutorowi eksperckiemu w zakresie badań składu mineralnego i cenne uwagi dotyczące wykonywania analiz

Niektóre badania były finansowane ze środków pozyskanych w ramach konkursów w Szkole Doktorskiej przy Uniwersytecie Śląskim oraz przy wsparciu zespołu badawczego ZB_10 Instytutu Nauk o Ziemi

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej pt. "Skład chemiczny i mineralny popiołów wytworzonych ze spalania/współspalania niektórych surowców biomasowych i węgla kamiennego"

1. Adamczyk J., Smółka-Danielowska D., Krzątała A., Krzykowski T. (2023) Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management* 39(2), 870108. doi:10.24425/gsm.2023.145882
Lista MNiSW: 100 pkt. IF 0.938
2. Adamczyk J., Smółka-Danielowska D., Krzątała A., Krzykowski T. (2024) Chemical and mineral composition of bottom ash from agri-food biomass produced under low combustion conditions. *International Journal of Environmental Science and Technology* 21, 4025-4036. doi:10.1007/s13762-023-05255-3
Lista MNiSW: 70 pkt. IF 3.1
3. Adamczyk J., Smółka-Danielowska D. (2025) Assessment of pollution by potentially toxic elements of agri-food biomass combustion ashes under different temperature regimes. *Archives of Environmental Protection* Vol. 50 no. 4, 64–74. doi:10.24425/aep.2025.153750
Lista MNiSW: 100 pkt. IF 1.4
4. Adamczyk J., Labus M., Danuta Smółka-Danielowska D (2025) Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution. Artykuł po recenzjach, przyjęty do publikacji w czasopiśmie *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*
Lista MNiSW: 100 pkt. IF 0.938 (korespondencja publikacyjna - skan)

Pozostałe aktywności związane z tematyką badawczą

Wystąpienia konferencyjne krajowe i międzynarodowe:

1. Adamczyk J. Preliminary research results on biomass and ashes from hard coal and biomass. 6th Green & Sustainable Chemistry Conference, 16-19 listopad 2021, Elsevier, Niemcy (poster).
2. Adamczyk J. Comparison of the toxicity of forest and agrifood biomass ashes. EuroScience Open Forum 2022, 15 lipca 2022, Katowice i Lejda (Holandia) (poster).
3. Adamczyk J. Chemical and mineral composition of bottom ash from forest and agri-food biomass produced under low and high combustion conditions. Climate Change and Sustainability, 1-3 wrzesień 2022, Frankfurt nad Menem, Niemcy (wystąpienie).
4. Adamczyk J. *Metale pierwiastków potencjalnie toksycznych w popiele ze spalania brzozy w warunkach nisko i wysokotemperaturowych*. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa OZE – Energia przyszłości, 17 listopad 2022 (wystąpienie).

5. Adamczyk J. Impact of anthropopressure on the mineral and chemical composition of forest biomass ash burned under low- and high-temperature conditions. 8th World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium (WMESS), 28 sierpnia – 1 września 2023, Praga, Czechy (wystąpienie).
6. Adamczyk J. *Skład chemiczny, mineralny oraz wymywalność popiołów z biomasy drzewnej*. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Geośrodowisko - Klimat, Przyroda, Człowiek", Kraków 2024 (wystąpienie).

Spis treści:

1.	Wprowadzenie	6
1.1.	Cel pracy	11
2.	Właściwości popiołów z biomasy	12
2.1.	Porównanie właściwości popiołów ze spalania biomasy i z węgla kamiennego...	16
3.	Materiał badawczy	20
4.	Metody badań	21
4.1.	Analiza elementarna biomasy	21
4.2.	Dyfrakcja rentgenowska metodą proszkową (XRD)	21
4.3.	Mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM)	22
4.4.	Techniki analityczne ICP-MS i ICP-OES	22
4.5.	Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)	22
4.6.	Chromatografia jonowa (IC).....	23
4.6.1.	Pomiary pH i C25 ekstraktów wodnych popiołów metodą potencjometryczną..	23
4.7.	Analiza termogravimetryczna (TG/DSC-FTIR)	23
4.8.	Środowiskowe wskaźniki geochemiczne.....	24
5.	Wyniki badań i dyskusja	26
6.	Podsumowanie	41
7.	Literatura	44

Streszczenie w języku angielskim

Contemporary challenges related to the growing global demand for energy and the necessity to reduce emissions of harmful substances encourage the search for alternative, renewable fuel sources. Biomass, particularly that derived from agro-food industry waste, such as apple pomace, walnut shells, and sunflower husks, presents a promising energy potential. The use of woody biomass, as well as biomass from the agro-food sector, is part of broader efforts aimed at more sustainable waste management and the creation of a cleaner environment. In Poland, according to the National Energy and Climate Plan for 2021–2030, a significant share of solid biomass is foreseen in the national energy balance.

The combustion of biomass, although considered an environmentally friendly solution compared to fossil fuels, generates by-products, primarily ash. Its chemical composition is crucial for assessing environmental impacts through landfilling (burden on the environment, e.g., due to contaminant leaching), agricultural application, and pollutant emissions during the combustion process. The ash composition is highly variable and may contain potentially toxic elements (PTEs) such as Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Se, and Zn.

This doctoral dissertation presents innovative research focused on a comprehensive analysis of ashes resulting from the combustion and co-combustion of agro-food biomass (apple pomace, walnut shells, sunflower husks, and cherry biomass pellets composed of branches and pits in a 1:1 ratio) with hard coal at temperatures of $400\pm 15^{\circ}\text{C}$ and $850\pm 15^{\circ}\text{C}$. The study analyzed ashes from the combustion/co-combustion of agro-food biomass with hard coal in terms of the content of PTEs, rare earth elements (REEs), uranium (U), thorium (Th), and mineral composition. In the context of the globally increasing importance of critical raw materials, including REEs, for the development of modern technologies, the search for new, sustainable sources for their recovery is gaining priority, in accordance with the European Union's strategy emphasizing the recycling and processing of waste.

Raw woody biomass (alder and birch) and ashes from its combustion were also studied to determine the concentration of PTEs and the impact of environmental factors on wood quality (samples were collected from the Małopolskie Voivodeship and the Bory Tucholskie National Park). Thermogravimetric analysis of alder and birch enabled the evaluation of mass changes as a function of time under a set temperature program, providing insights into their potential for energy use. Water extracts from these ashes indicated that the concentrations of leached sulfate and potassium ions exceeded the permissible limits for pollutants discharged into water and soil.

Chemical, mineralogical, and thermal analyses were conducted using advanced analytical techniques such as ICP-OES/MS (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry/Mass Spectrometry), AAS (Atomic Absorption Spectrometry), XRD (X-ray Diffraction), SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Spectroscopy), IC (Ion Chromatography), and TG-DSC-FTIR (Thermal Analysis). These methods allowed for the determination of PTE, REE, U, and Th concentrations in raw biomass and combustion ashes, identification of mineral phases and particle morphology in ash samples, evaluation of components leached into aqueous eluates from ashes, and provided insights into the thermal processes occurring in wood.

The conducted research provides valuable data on the feasibility of burning agro-food biomass (e.g., in pellet form) in individual household heating systems, enables the environmental impact assessment of agro-food and woody biomass combustion, and opens new perspectives for the potential recovery of REEs from ashes.

1. Wprowadzenie

Transformacja energetyczna i dekarbonizacja sektora energetycznego zawodowego, jak i indywidualnego prowadzi do poszukiwania alternatywnych źródeł energii. Jednym z nich jest biomasa, która jest klasyfikowana wg różnych kryteriów, m.in. na stan skupienia, stopień przetworzenia czy źródło pochodzenia (Malec, 2023). W znowelizowanej ustawie została doprecyzowana definicja biomasy jako substancji, która ulega biodegradacji, jest pochodzenia biologicznego i zalicza się do niej substancje roślinne lub zwierzęce. W ustawie wyodrębniono również definicję biomasy rolniczej i biomasy leśnej (Dz.U. UE, 2023; Dz.U., 2025, poz. 303). Biomase jako paliwo dla energetyki ograniczają parametry wynikające z właściwości fizykochemicznych, ekonomicznych i technicznych (Sala, 2017).

Spalanie biomasy jest coraz częściej stosowaną technologią, która pozwala na redukcję emisji gazów cieplarnianych i zwiększenie udziału energii odnawialnej. W Polsce istnieją duże zasoby biomasy, która pochodzi z lasów oraz z rolnictwa. Według prognozy wykonanej przez International Energy Agency (IAE) do roku 2050 biomasa będzie obecna ale forma jej wykorzystania ulegnie zmianie (Fig.1) (www.magazynbiomasa.pl/zrownowazona-biomasa-w-cieplownictwie-i-energetyce/). Biomasa charakteryzuje się wysoką zmiennością przestrzenną w porównaniu do paliw kopalnych, a jej zagospodarowanie i produkty jej spalania stanowią wyzwanie dla utrzymania prawidłowo zbilansowanej podaży (Żelazny i in., 2018).

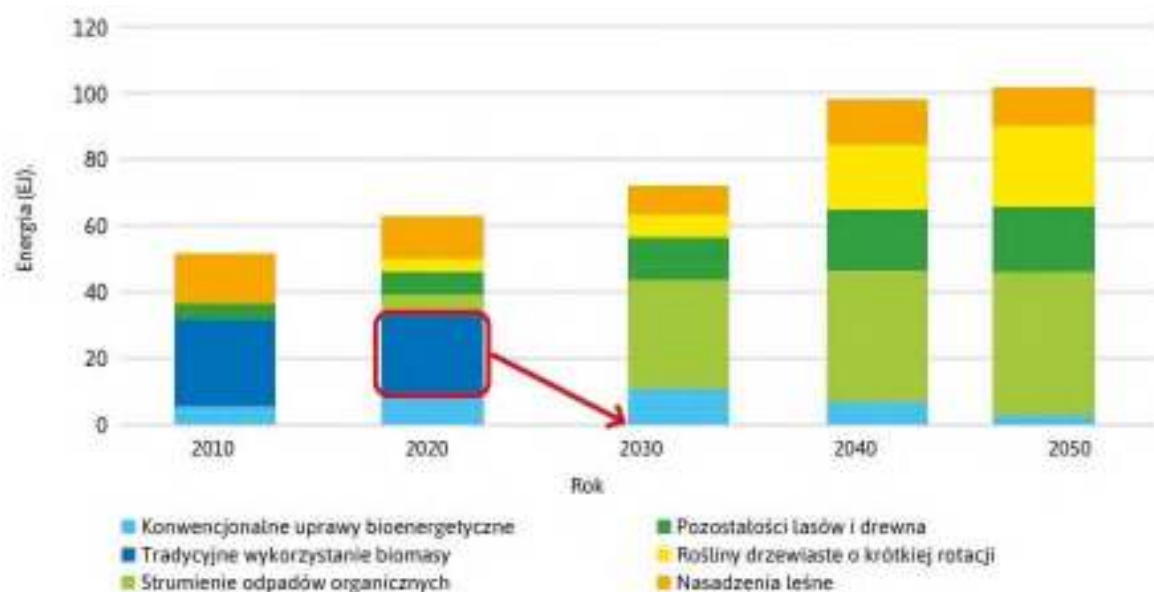


Fig. 1. Wykorzystanie i podaż na bioenergie w latach 2010-2050 wg IAE (www.magazynbiomasa.pl/zrownowazona-biomasa-w-cieplownictwie-i-energetyce/)

Przyjmuje się, że do 2050 roku ponad 60% globalnej podaży bioenergii (100 EJ), będzie pochodzić m.in. z odpadów rolniczych, organicznych odpadów komunalnych i pozostałości z przemysłu leśnego (w tym przypadku 20 EJ).

Według danych Komisji Europejskiej, w ostatnich latach głównym źródłem energii odnawialnej była biomasa, z której wytwarzano ok. 60% energii OZE, z tego 75% było używane w ciepłownictwie (Raport, 2022/2023). W skali globalnej około 40% energii w obszarach miejskich pochodzi z biomasy, w porównaniu do 90% na obszarach wiejskich (Gani i in., 2022).

W Polsce wykorzystuje się biomasę w ilości od 3,5 mln ton do 5 mln ton w elektroenergetyce, ciepłownictwie i ogrzewnictwie indywidualnym. Brak jest rzetelnych danych co do ilości wytwarzanego popiołu z jej spalania. W 2021 roku w indywidualnych gospodarstwach domowych wykorzystano 20,1% węgla kamiennego (źródło danych GUS, 2024). Drewno opałowe jako jedno z odnawialnych nośników energii w gospodarstwach domowych wykorzystano na podobnym poziomie – 18,9% (GUS, 2024). Spalano je na ogół w tych samych kotłach i piecach co węgiel kamienny, jednocześnie z węglem lub zamiennie. Oprócz drewna, gospodarstwa zużywały także inne rodzaje biomasy, ale powszechność ich stosowania była znacznie mniejsza niż drewna (3,0%).

Porozumienie Komisji Unii Europejskiej (EU), Rady i Parlamentu z 30 marca 2023 roku w sprawie dyrektywy, w sprawie energii odnawialnej tzw. RED III podtrzymało status drewna opałowego, jako ważnego odnawialnego paliwa. Udział drewna jako energii odnawialnej ma wynosić 42,5 % w 2030 roku (Dz.U UE, 2023).

W Krajowym Planie na rzecz Energii i Klimatu na lata 2021-2030 (Ministerstwo Energii, 2019) założono, że udział energii ze źródeł odnawialnych (OZE) w energetyce wyniesie 31,8%, z czego 11,5% będzie pochodziło z biomasy stałej. Dotychczasowe metody spalania biomasy w Polsce obejmowały głównie współspalanie mieszanek biomasy leśnej z węglem w kotłach rusztowych i fluidalnych, a także współspalanie mieszanek pyłowych w kotłach pyłowych.

Biomasa jest powszechnie postrzegana jako zrównoważone i przyjazne dla klimatu źródło energii, jednak jej spalanie nie jest pozbawione wyzwań środowiskowych, np. emisję CO₂ (Böhler i in., 2019). Zdecydowanie spalanie biomasy, w tym biomasy rolno-spożywczej niesie ze sobą korzyści w postaci redukcji emisji CO₂ i dywersyfikacji źródeł energii, jednak generuje również potencjalne zagrożenia dla środowiska, związane z obecnością pierwiastków potencjalnie toksycznych (PPT) w popiołach i ich emisję do atmosfery. Surowce biomasowe zawierają PPT, spośród których wymienić należy m.in. arsen (As), kadm (Cd), chrom (Cr),

miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb), selen (Se) i cynk (Zn). Ponadto, spalanie biomasy, podobnie jak spalanie węgla kamiennego, wiąże się z emisją zanieczyszczeń do atmosfery, takich jak pyły (PM₁₀ i PM_{2,5}), tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO₂) i tlenek węgla (CO). Emisja pyłów zależy od rodzaju spalanej biomasy, technologii spalania i eksploatacji kotła. Nawet przy nowoczesnych technologiach spalania, niskokaloryczność biomasy oraz zmienność jej składu fizykochemicznego mogą ograniczać efektywność energetyczną i zwiększać ślad środowiskowy (Nunes i in., 2020). W Polsce roczna emisja pyłu PM_{2,5} ze źródeł spalania nieprzemysłowego, w tym z sektora komunalnego i mieszkaniowego, stanowi 52% rocznej krajowej emisji tego zanieczyszczenia (Kubica i in., 2022). Główną przyczyną jest stosowanie powszechnie dostępnych paliw stałych, węgla i drewna, do ogrzewania pomieszczeń, a także do przygotowywania ciepłej wody użytkowej i gotowania. Dotyczy to głównie starych pieców, które nie są objęte żadnymi normami dotyczącymi ilości emitowanych substancji szkodliwych.

Emisja cząstek stałych ze spalania biomasy stanowi również problemem środowiskowy (Calvo i in., 2013). W przypadku spalania drewna w indywidualnych paleniskach domowych istnieje ryzyko emisji nanocząstek (Trojanowski i Fthenakis, 2019). Skład chemiczny biomasy może wpływać na skład popiołu i potencjalną emisję metali ciężkich (Hansen i in., 2001; Vassilev i in., 2013). Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady dotycząca ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń powietrza z dużych obiektów spalania nakłada na państwa członkowskie Unii Europejskiej obowiązek wprowadzenia prawnych ograniczeń emisji spalin z obiektów energetycznego spalania o mocy cieplnej 50 MW lub większej (Dyrektywa UE 2001/80/EC).

Biomasa z przemysłu rolno-spożywczego (np. pestki, łupiny, wytloki z owoców oraz resztki organiczne), jest surowcem wtórnym nie tylko w produkcji pasz, biogazu i nawozów organicznych, ale może być potencjalnym surowcem do wykorzystania w procesie spalania w energetyce.

Główne wyzwania związane ze spalaniem/współspalaniem biomasy z węglem kamiennym obejmują:

1. emisję pyłów (PM_{2,5}, PM₁₀) oraz lotnych związków organicznych. Kotły o małej mocy często wykorzystują spalanie rusztowe, co wpływa na zwiększoną emisję cynku (Zn) i niklu (Ni) do atmosfery (Cheng i in., 2021). Również w procesie spalania biomasy drzewnej wilgotnej zanieczyszczonej np. glebą wartość emisji tych pierwiastków może być wyższa (Striūgas i in., 2017) obecność pierwiastków potencjalnie toksycznych w popiołach

2. ryzyko zanieczyszczenia gleb i wód przy nieprawidłowej utylizacji odpadów popiołowych
3. korozję instalacji grzewczych przez chlor, siarkę i metale alkaliczne

W popiołach powstających w procesie spalania węgla kamiennego stwierdzono występowanie pierwiastków ziem rzadkich (REE) (Całusz-Mołoszko i Białecka, 2013; Smółka-Danielowska, 2014; Franus i in., 2015; Adamczyk i in., 2016, 2018; Vassilev i Vassileva, 2020). Ich stężenie w popiołach jest kilkadziesiąt razy wyższe niż w węglu kamiennym. Dyrektywa odpadowa Parlamentu Europejskiego dotycząca ochrony naturalnych zasobów środowiska sprzyja możliwości wykorzystania popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego, jako potencjalnego źródła REE. Mają one ogromne znaczenie w nowoczesnej gospodarce, ze względu na ich wykorzystanie w zaawansowanych technologiach i tym samym skłaniają do poszukiwania alternatywnych źródeł ich pozyskiwania.

Popioły z biomasy zawierające PPT, stanowią wyzwanie w kontekście ich zastosowania, w tym składowania. Niewłaściwe składowanie popiołów z biomasy może prowadzić do migracji zanieczyszczeń zawartych w popiołach do gleby i wód gruntowych. Ługowanie zanieczyszczeń z popiołów (głównie chlorki i siarczany) stanowi poważne zagrożenie ekologiczne dla środowiska gruntowo-wodnego. Również wymywane PPT z popiołów mogą kumulować się w organizmach żywych, wędrując w górę łańcucha pokarmowego i ostatecznie trafiając do organizmu człowieka.

1.1. Cel pracy

Celem zaprezentowanych w cyklu publikacji powiązanych tematycznie badań, stanowiących osiągnięcie naukowe, było określenie składu chemicznego i mineralnego, oraz możliwości wykorzystania biomasy rolno-spożywczej i biomasy drzewnej jako paliwa alternatywnego w różnych warunkach spalania. Bezpośrednią inspiracją do podjęcia tematu badawczego była potrzeba odpowiedzi na pytanie, czy w związku z koniecznością przeciwdziałania zachodzącym zmianom klimatycznym celowe jest zastępowanie źródeł kopalnych źródłami odnawialnymi (OZE), między innymi biomasą. Nowatorski aspekt pracy stanowi porównanie biomasy drzewnej z obszarów o skrajnie różnej czystości środowiskowej w kontekście unijnej dyrektywy RED III, która klasyfikuje drewno jako zeroemisyjne źródło energii.

Na główny cel badawczy składały się poniższe cele szczegółowe:

1. ustalenie, który rodzaj biomasy może być potencjalnie użyty w procesie spalania, głównie w indywidualnych paleniskach domowych, m.in.. wyniku peletyzacji biomasy rolno-spożywczej
2. wskazanie optymalnej mieszanki biomasy i węgla kamiennego (udział biomasy 20%, 40% i 60%) spalanych w różnych temperaturach ($400\pm 15^{\circ}\text{C}$ i $850\pm 15^{\circ}\text{C}$) w warunkach laboratoryjnych oraz piecach domowych, uwzględniając typ biomasy i jej udział procentowy
3. określenie rodzaju zanieczyszczeń zawartych w popiołach z biomasy drzewnej w procesie ich ługowania
4. zbadanie procesów termicznych, którym ulega drewno podczas zmian temperatury
5. wskazanie przydatności surowców biomasowych jako paliwa w oparciu o niektóre wskaźniki geochemiczne

2. Właściwości popiołów z biomasy

Biomasa składa się z trzech głównych składników: celulozy, hemicelulozy i ligniny (Chen et al., 2014). Procesy konwersji pirolizy są ważnym procesem technologicznym w produkcji biopaliw i odzyskiwaniu energii z biomasy. Węgiel, wodór, tlen i azot odpowiadają przede wszystkim za powstanie paliwa z biomasy, utlenianie w procesie spalania w wyniku reakcji egzotermicznych z wytworzeniem CO , CO_2 i H_2O (Cruz et al., 2020).

Porozumienie Komisji Unii Europejskiej (EU), Rady i Parlamentu z 30 marca 2023 roku w sprawie dyrektywy, w sprawie energii odnawialnej zwane RED III za cel przyjęło osiągnięcie pułapu 42,5% dla energii odnawialnej w ogólnym zużyciu energii w UE do 2030 roku. Główne źródła biomasy leśnej na cele energetyczne stanowią drewno okrągłe i łupane, karpina oraz pozostałości drzewne z lasu i zadrzewień, oraz produkty z działalności w przemyśle materiałów drzewnych.

Biomasa z przemysłu rolno-spożywczego obejmuje wiele dziedzin gospodarki, w których powstają odpady. Jednym z nich jest przemysł owocowo-warzywny, który wytwarza odpady i produkty uboczne m.in. wyłoki owoców i warzyw, skórki czy pestki. Bardzo często wykorzystuje się wszelkiego rodzaju owoce i warzywa oraz ich części, które nie nadają się do spożycia lub zostały wycofane ze sklepów (Czekała i in., 2016).

Temperatura spalania odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu ilości i składu chemicznego popiołów powstających podczas spalania biomasy (Vassilev i in., 2013). Przy

niskich temperaturach spalania, wynoszących około 400–500°C znaczna część materii organicznej nie ulega całkowitemu spalaniu, co wpływa na skład popiołu, w tym na zawartość węgla organicznego. W tych warunkach niektóre związki metali alkalicznych, takie jak potas i sód, mogą nie ulegać pełnemu rozkładowi i odparowaniu, co prowadzi do ich obecności w popiele w formach, które nie występują przy wyższych temperaturach (Młonka-Mędrala i in., 2020). Badania Vassileva i współpracowników (2010) wykazały, że w temperaturach około 500°C skład popiołów różni się od tego uzyskanego w wyższych temperaturach ze względu na niepełne przemiany fazowe i ograniczone uwalnianie lotnych składników. Z kolei w temperaturach 800–900°C, typowych dla wielu procesów spalania biomasy zachodzi pełniejsze spalanie materii organicznej, a metale alkaliczne, takie jak potas i sód, mogą uwalniać się do fazy gazowej, a następnie kondensować na powierzchniach kotła lub reagować z innymi składnikami popiołu, takimi jak krzemionka i glin, tworząc krzemiany i glinokrzemiany (Nunes i in., 2020). Chlor w biomacie odgrywa istotną rolę w uwalnianiu alkaliów, a termodynamiczne obliczenia Niu (2016) pokazują, że w temperaturach 400–1000°C przy stałym stosunku molowym $K(g)/Cl(g)$ równym 1,0, dominującym produktem jest $KCl(g)$. Zmniejszenie stężenia $Cl(g)$ i $K(g)$ prowadzi do zwiększenia frakcji $KOH(g)$ (Niu, 2016). W bardzo wysokich temperaturach (powyżej 1000°C), lotne związki alkaliczne mogą reagować ze składnikami popiołu, takimi jak krzemionka i glin, tworząc krzemiany i glinokrzemiany, co może zmniejszyć ilość alkaliów w fazie gazowej (Niu, 2016).

Spalanie biomasy generuje duże ilości popiołu (Vassilev i in., 2013). Około 70% popiołu z odpadów drzewnych jest składowane na wysypiskach (Medina i in., 2017). Popiół może zawierać pierwiastki potencjalnie toksyczne, które mogą być szkodliwe dla środowiska, w wyniku ich migracji (Hansen i in., 2001; Vassilev i in., 2010). W przypadku niewłaściwego składowania lub wykorzystania popiołu ze spalania biomasy istnieje ryzyko wymywania szkodliwych substancji do gleby i wód (Hansen i in., 2001). Spalanie biomasy pochodzącej z terenów zanieczyszczonych może prowadzić do koncentracji zanieczyszczeń w popiele, co wymaga szczególnej ostrożności przy jego zagospodarowaniu (Giudicianni i in., 2017). W takich przypadkach, spalanie skażonej biomasy, mające na celu zmniejszenie objętości odpadów, może być bardziej obciążające dla środowiska niż bezpośrednie składowanie, chyba że zostanie połączone z odzyskiem energii (Álvarez-Mateos i in., 2019). Spalanie biomasy, zwłaszcza o wysokiej zawartości metali alkalicznych może powodować spiekanie popiołu (slagging) na powierzchniach kotłów, zapychanie (fouling) powierzchni wymiany ciepła oraz aglomerację w złożu (Paulauskas i in., 2020). Metale alkaliczne, takie jak K i Na, są częściowo

uwalniane do fazy gazowej podczas spalania i mogą ulegać kondensacji tworząc osady (Niu i in., 2016; Paulauskas i in., 2020; Zhou i in., 2013).

W popiołach ze spalania biomasy drzewnej mogą występować podwyższone stężenia pierwiastków potencjalnie toksycznych (PPT), takich jak As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Ich stężenie zależy od rodzaju biomasy i temperatury spalania. (Medina i in., 2017; Vassilev i in., 2013; Vamvuka, 2009) . Obecność chloru, siarki i azotu w biomasie jest niepożądana ze względu na ich szkodliwy wpływ na środowisko. Dodatkowo, chlor i siarka powodują korozję pieców, w których są spalane oraz prowadzą do powstawania osadów żużlowych na powierzchniach wymienników ciepła.

W popiołach ze spalania występują podwyższone zawartości pierwiastków alkalicznych takich jak wapń (Ca), fosfor (P) oraz potas (K) (Zajac i in., 2018). Niezrównoważone pozyskiwanie biomasy leśnej może prowadzić do ubożenia gleby w składniki odżywcze, takie jak azot (N), potas (K) i fosfor (P). W związku z tym, może być konieczne uzupełnianie tych składników za pomocą nawozów mineralnych (Hammar i in., 2019). W celu minimalizacji zagrożeń środowiskowych związanych ze spalaniem biomasy, konieczne jest stosowanie zrównoważonych praktyk pozyskiwania surowca, monitorowanie emisji, właściwe gospodarowanie popiołem oraz dostosowanie technologii spalania do rodzaju wykorzystywanej biomasy (Baxter i in., 1998; Vassilev i in., 2013).

Składowanie popiołów powstałych ze spalania lub współspalania biomasy z węglem kamiennym stanowi istotne wyzwanie środowiskowe ze względu na ryzyko migracji metali toksycznych i innych szkodliwych substancji do gleb oraz wód gruntowych. Kluczowym mechanizmem tego zjawiska jest ługowanie składników nieorganicznych z popiołów, które może prowadzić do akumulacji toksycznych pierwiastków w ekosystemach oraz ich biodostępność dla roślin i mikroorganizmów (Bogush i in., 2018; Pettersson i in., 2008). W związku z tym niezbędne jest systematyczne monitorowanie procesów utylizacji popiołu, aby zminimalizować negatywny wpływ na środowisko.

Kluczowym wyzwaniem w procesie współspalania jest wysoka zawartość potasu, sodu i chloru w biomasie, która prowadzi do zjawisk żużlowania (slagging) i korozji. Alkalia, w połączeniu z chlorem, tworzą związki o niskich temperaturach topnienia, takie jak chlorki metali alkalicznych (KCl, NaCl), które kondensują na powierzchniach wymienników ciepła. Powstałe osady działają jako izolator termiczny, obniżając efektywność wymiany ciepła nawet o 20–30% i przyspieszając degradację materiałów kotłowych (Olivas Ogaz, 2019). Proces żużlowania, definiowany jako tworzenie stopionych lub półstopionych osadów w strefach wysokotemperaturowych (np. palenisko), jest bezpośrednio związany z właściwościami

topnienia popiołu biomasowego, charakteryzującego się niższą temperaturą topnienia (700–900°C) w porównaniu z popiołem węglowym ($\geq 1200^\circ\text{C}$) (Zhu i in., 2023). Z kolei fouling, czyli osadzanie się spiekanych cząstek popiołu na powierzchniach konwekcyjnych (np. przegrzewaczach), wynika z kondensacji lotnych związków alkalicznych, tworzących porowate struktury utrudniające przepływ ciepła (Zhu i in., 2023). Obecność chloru dodatkowo nasila korozję wysokotemperaturową, prowadząc do destrukcji warstw ochronnych tlenków na powierzchniach stalowych. Mechanizm ten, wzmacniany przez obecność pary wodnej i związków siarki, skutkuje szybką degradacją elementów kotła, takich jak rury przegrzewacza, co generuje znaczące koszty napraw (Olivas Ogaz, 2019). Aby zminimalizować negatywne skutki współspalania, rekomenduje się stosowanie strategii łagodzących, takich mieszanie biomasy z węglem w kontrolowanych proporcjach (np. 20% udział biomasy), dodawanie substancji wiążących alkalia (np. kaolinu) oraz optymalizację parametrów procesu (np. utrzymanie temperatury spalania $\leq 900^\circ\text{C}$) (Wei i in., 2023). Kluczowe jest również wykorzystanie materiałów odpornych na korozję, takich jak stale nierdzewne z powłokami ceramicznymi, oraz regularny monitoring stanu instalacji.

Nowoczesne systemy spalania biomasy, wyposażone w zaawansowane technologie kontroli emisji, takie jak filtry tkaninowe, osiągają znaczącą redukcję emisji cząstek stałych popiołów nawet stukrotnie w porównaniu z instalacjami starszej generacji (Kelz i in., 2012). Efektywność ta wynika z optymalizacji procesu spalania oraz implementacji rozwiązań zgodnych z najlepszymi dostępnymi technikami BAT-AEL (Best Available Techniques - Associated Emission Levels), które stosuje się w konkluzjach BAT jako dokumentami określającymi limity emisyjne (Steiner i Lanzerstorfer, 2023; Dz.U.U.E.L.2023.2749).

W przeciwieństwie do nich, starsze kotły, zwłaszcza zasilane ręcznie, emitują wyższe stężenia aerozoli organicznych i sadzy, istotnie wpływając na degradację jakości powietrza (Kelz i in., 2012). Różnice w składzie chemicznym emitowanych cząstek są również znaczące: nowoczesne systemy generują głównie sole metali alkalicznych, podczas gdy starsze technologie dominują w emisji związków organicznych i sadzy (Kelz i in., 2012). Ponadto, współczynniki emisji PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ w przypadku starszych instalacji często przekraczają dopuszczalne limity, co wskazuje na pilną potrzebę modernizacji technologii oczyszczania spalin (Geng i in., 2013).

2.1. Porównanie właściwości popiołów ze spalania biomasy i z węgla kamiennego

Właściwości węgla kamiennego stosowanego w energetyce i biomasy pod względem składu pierwiastkowego są podobne ale zróżnicowane ze względu na ilość. Biomasa zawiera prawie czterokrotnie więcej tlenu, dwukrotnie mniej węgla, siarki i azotu (Mirowski i in., 2018).

Skład chemiczny popiołu z węgla kamiennego i popiołu z biomasy różni się znacznie ze względu na pochodzenie i warunki spalania. Właściwości fizyczne popiołu z węgla kamiennego i popiołu z biomasy są kształtowane przez ich skład chemiczny oraz proces spalania. Popiół węglowy zazwyczaj ma drobniejszą granulację i większą powierzchnię właściwą w porównaniu z popiołem z biomasy, co może wpływać na jego reaktywność i przydatność w zastosowaniach, takich jak produkcja cementu (Singh i in., 2020). Popiół węglowy często wykazuje również większą porowatość ze względu na obecność niespalonego węgla, co może wpływać na jego wytrzymałość mechaniczną, gdy jest używany w materiałach budowlanych (Singh i in., 2020). Z drugiej strony, popiół z biomasy zazwyczaj ma większą granulację i mniejszą powierzchnię właściwą niż popiół węglowy, co może ograniczać jego przydatność w niektórych zastosowaniach przemysłowych (Singh i in., 2020). Popiół z biomasy ma również tendencję do niższej gęstości ze względu na wyższą zawartość metali alkalicznych i ziem alkalicznych (Król i in., 2022).

W składzie chemicznym popiołu węgla przeważa SiO_2 nad zawartością Fe_2O_3 , SO_3 , Al_2O_3 , CaO i MgO (Parzentny i Róg, 2017; Singh i in., 2020). Zawiera również śladowe ilości pierwiastków ziem rzadkich (REE) oraz pierwiastków krytycznych, takich jak gal (Ga) i skand (Sc) (Karan i in., 2023). Popiół z biomasy jest bogaty w metale alkaliczne ze znaczącymi ilościami tlenku potasu (K_2O), tlenku wapnia (CaO), tlenku magnezu (MgO) i pięciotlenku fosforu (P_2O_5) (Wilczyńska-Michalik i in., 2018; Singh i in., 2020). Popiół z biomasy jest również cennym źródłem składników odżywczych, takich jak potas i wapń, co czyni go odpowiednim do zastosowań rolniczych (Singh i in., 2020; Odziejewicz i in., 2022). Popiół z biomasy może zawierać niższe poziomy metali toksycznych w porównaniu z popiołem węglowym, choć jego skład może się znacznie różnić w zależności od rodzaju biomasy i warunków spalania (Wilczyńska-Michalik i in., 2018).

Właściwości termiczne i spiekania popiołu z węgla kamiennego i popiołu z biomasy są znaczące dla ich zachowania w systemach spalania i zgazowania. Popiół węglowy zazwyczaj ma wyższą temperaturę spiekania, co czyni go bardziej odpornym na zanieczyszczenia i zużłowanie w kotłach i gazownikach (Fan i in., 2021). Temperatura topnienia popiołu węglowego jest kształtowana przez zawartość SiO_2 i Al_2O_3 , które mogą tworzyć stabilne fazy o wysokiej temperaturze topnienia, takie jak mulit (Fan i in., 2021). Natomiast

popiół z biomasy zazwyczaj ma niższą temperaturę spiekania ze względu na wysoką zawartość metali alkalicznych i ziem alkalicznych, co może sprzyjać zużłowaniu i zanieczyszczeniom w systemach spalania (Fan i in., 2021; Zhang i Ren, 2023). Obecność potasu i sodu w popiele z biomasy może prowadzić do tworzenia się krzemianów o niskiej temperaturze topnienia, co może obniżyć temperaturę topnienia popiołu w przypadku mieszania z popiołem węglowym (Fan i in., 2021).

Zarówno popiół z węgla kamiennego, jak i popiół z biomasy stanowią zagrożenie dla środowiska, ale ich wpływ zależy od składu i metod utylizacji. Popiół węglowy może zawierać pierwiastki potencjalnie toksyczne, takie jak np. ołów, arsen, bar oraz pierwiastki promieniotwórcze (uran i tor) (Singh i in., 2020). Zdolność do ługowania popiołu węglowego zależy od jego składu chemicznego, przy czym pierwiastki związane z fazą szklaną lub matrycą krzemianową są mniej mobilne (Singh i in., 2020). Popiół z biomasy może zawierać niższe poziomy metali toksycznych, ale nadal może stanowić ryzyko, jeśli jest zanieczyszczony wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) lub lotnymi związkami organicznymi (LZO) powstałymi podczas niepełnego spalania (Singh i in., 2020; Odziejewicz i in., 2022). Wysoka rozpuszczalność metali alkalicznych i ziem alkalicznych w popiele z biomasy może prowadzić do problemów środowiskowych, szczególnie jeśli jest wykorzystywany w rolnictwie bez odpowiedniego monitorowania jego właściwości (Wilczyńska-Michalik i in., 2018; Odziejewicz i in., 2022).

Wykorzystanie popiołu z węgla kamiennego i popiołu z biomasy zależy od ich właściwości oraz dostępności odpowiednich technologii. Popiół węglowy jest powszechnie stosowany jako zamiennik cementu oraz w produkcji betonu i cegieł ze względu na wysoką zawartość SiO_2 i Al_2O_3 (Singh i in., 2020). Jest również potencjalnym źródłem pierwiastków krytycznych, takich jak Ga i REE, które można odzyskać za pomocą zaawansowanych technologii recyklingu (Singh i in., 2020; Karan i in., 2023). Popiół z biomasy jest cennym nawozem ze względu na wysoką zawartość K, Ca i innych składników odżywczych, pod warunkiem spełnienia norm bezpieczeństwa środowiskowego (Odziejewicz i in., 2022). Może być również wykorzystywany w produkcji zeolitów, katalizatorów i innych produktów o wartości dodanej, ale jego heterogeniczność i potencjalne zanieczyszczenia ograniczają przydatność w niektórych zastosowaniach (Odziejewicz i in., 2022).

Współspalanie węgla kamiennego z biomasą może znacząco wpłynąć na właściwości wytworzonego popiołu. Dodanie popiołu z biomasy do popiołu węglowego może obniżyć temperaturę topnienia popiołu i zmienić charakterystykę zużłowania, co może prowadzić do problemów eksploatacyjnych w kotłach i gazownikach (Fan i in., 2021; Zhang i Ren, 2023).

Mieszanie popiołu węglowego i popiołu z biomasy może prowadzić do tworzenia nowych faz mineralnych, takich jak krzemiany potasu i wapnia, co może wpływać na właściwości fizyczne i chemiczne popiołu (Fan i in., 2021; Lee i in., 2024).

Zarówno popiół węglowy, jak i popiół z biomasy stanowią zagrożenie dla środowiska jeśli nie są odpowiednio wykorzystane. Nieprawidłowa utylizacja popiołu węglowego może prowadzić do ługowania toksycznych pierwiastków do wód gruntowych i gleby, stanowiąc zagrożenie dla zdrowia ludzi i ekosystemów (Singh i in., 2020). Popiół z biomasy może zawierać szkodliwe związki organiczne, takie jak WWA i LZO, które mogą mieć negatywny wpływ na środowisko i zdrowie, jeśli zostaną uwolnione do środowiska (Odzijewicz i in., 2022).

Zarządzanie w zakresie wykorzystania popiołów z węgla kamiennego i biomasy wymaga uwzględnienia ram regulacyjnych i wytycznych środowiskowych. Przepisy często koncentrują się na prawidłowej utylizacji popiołu węglowego w zbiornikach popiołu oraz jego wykorzystaniu w budownictwie i zastosowaniach przemysłowych (Singh i in., 2020). Natomiast wykorzystanie popiołu z biomasy wymaga charakterystyki jego właściwości chemicznych i fizycznych, aby zapewnić bezpieczne stosowanie w rolnictwie i innych sektorach (Wilczyńska-Michalik i in., 2018; Odzijewicz i in., 2022).

Dalsze badania w tym zakresie są potrzebne, aby zoptymalizować wykorzystanie popiołu węglowego i popiołu z biomasy przy jednoczesnym ograniczeniu negatywnego wpływu na środowisko. Badania powinny koncentrować się na poprawie odzysku pierwiastków krytycznych oraz opracowaniu nowych zastosowań popiołu węglowego w budownictwie i przemyśle (Karan i in., 2023). Badania prowadzone nad zastosowaniem nad popiołu z biomasy powinny dotyczyć zmienności jego składu oraz eksploracji zaawansowanych technologii bezpiecznego i efektywnego wykorzystania (Wilczyńska-Michalik i in., 2018; Odzijewicz i in., 2022).

W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe różnice pomiędzy popiołami ze spalania węgla kamiennego i z biomasy.

Tabela 1. Podstawowe różnice między popiołem z węgla kamiennego a popiołem z biomasy

Parametr	Popiół z węgla kamiennego	Popiół z biomasy	Literatura
Główne tlenki	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	K ₂ O, CaO, MgO, P ₂ O ₅	Wilczyńska-Michalik i in., 2018; Singh i in., 2020
Temperatura spiekania	Wyższa	Niższa	Fan i in., 2021; Zhang i Ren, 2023
Niespalony węgiel	Często obecny	Zazwyczaj nieobecny	Singh i in., 2020
Ryzyko środowiskowe	Metale toksyczne, pierwiastki promieniotwórcze	WWA, LZO, rozpuszczalne metale alkaliczne	Singh i in., 2020; Odziejewicz i in., 2022
Zastosowanie	Cement, budownictwo, odzysk REE	Nawozy, zeolity, katalizatory	Singh i in., 2020; Odziejewicz i in., 2022; Karan i in., 2023

Skład chemiczny popiołów biomasy jest ściśle związany z rodzajem spalanej biomasy (Vassilev i in., 2010; Smółka-Danielowska i Jabłońska, 2022). Różne typy biomasy charakteryzują się odmienną zawartością pierwiastków organicznych i nieorganicznych, co bezpośrednio wpływa na skład chemiczny i mineralny powstających popiołów (Vassilev i in., 2010, 2013). Popioły pochodzące z drewna zazwyczaj zawierają mniejsze ilości potasu, chloru i siarki w porównaniu z popiołami z biomasy rolniczej (Młonka-Mędrala i in., 2020). Badania Werkelina i współautorów (2010) dotyczyły form chemicznych pierwiastków popiołotwórczych w drzewnej biomase paliwowej. Z kolei Boonjob i współautorzy (2013) analizowali powiązania materii popiołotwórczej w pozostałościach biomasy drzewnej. Wang i współautorzy (2021) badali popioły z biomasy pochodzącej z elektrowni spalających pozostałości rolnicze. Popioły z łupin słonecznika, łupin orzecha włoskiego oraz wytlóków jabłkowych, są zróżnicowane pod względem zawartości w nich pierwiastków toksycznych (Zajac i in., 2019).

W niższych temperaturach spalania w popiele ze spalania biomasy występują głównie amorficzne związki, które mają wpływ na tworzenie się osadów popiołu (Młonka-Mędrala i in., 2022). Przykładowo, szczawian wapnia (CaC₂O₄·H₂O) obecny w surowej korze ulega rozkładowi do węglanu podczas spalania biomasy w temperaturach powyżej 400°C (Boonjob i in., 2013), dlatego tej krystalicznej fazy nie obserwuje się w popiołach (Strūgas i in., 2013).

W popiołach ze spalania biomasy w wyższych temperaturach obecny jest kwarc, tlenki żelaza i potasu oraz krzemiany (magnezu potasu, glinu, wapnia i potasu), mullit, diopsyd, pirop, monticellit (Vassilev i in., 2013). Należy zauważyć, że minerały refrakcyjne (np. kwarc, metakaolinit, mullit) podwyższają temperatury topnienia popiołu, natomiast minerały

topnikowe (np. anhydryt, krzemian wapnia, hematyt) je obniżają (Vassilev i in., 2013). W wyższych temperaturach spalania, składniki nieorganiczne mogą ulegać rozkładowi do formy lotnej (Kleinhans i in., 2018).

Warto również podkreślić, że popiół laboratoryjny, otrzymywany w kontrolowanych warunkach, może potencjalnie wykazywać odmienny skład w porównaniu z popiołem powstającym w przemysłowych kotłach energetycznych, ze względu na różnice temperatury w palenisku i czasu prowadzonego procesu spalania (Kleinhans i in., 2018).

Badania Vassilev i Vassilevej (2020) pokazują, że popiół z biomasy, zwłaszcza z wyłoków jabłkowych i łusek słonecznika, może być potencjalnym źródłem REE. W popiołach z łupin słonecznika i orzecha włoskiego autorzy określili zawartość REE odpowiednio na poziomie 5,95 mg/kg i 41,68 mg/kg (w tym itr 0,29 mg/kg). Należy jednak przeprowadzić dalsze badania w celu określenia zawartości REE w popiołach, opracowania efektywnych i ekonomicznie opłacalnych metod odzysku REE z tych materiałów.

3. Materiał badawczy

W badaniach wykorzystano biomasę pochodzącą z polskiego przemysłu rolno-spożywczego: wyłoki z jabłek (AP), łupiny orzechów włoskich (WS), łuski słonecznika (SH) i pellet z wiśni (gałęzie i pestki w proporcji 1:1) (CH). Wybór tych surowców i produktów wynikał z ich powszechnej dostępności u polskich producentów, szczególnie w kontekście odpadów powstających podczas produkcji żywności. Próbkę biomasy rolno-spożywczej pobierano w trzech partiach po około 20 kg każda. Biomasa drzewną pozyskano z Nadleśnictwa w Andrychowie i z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” – brzoza i olcha, mieszanka olchy i buka (kłody). Próbkę do badań wyrobiono z okółopierśnicowej partii pnia drzew.

Próbki węgla kamiennego typ 32 (sortyment handlowy) pochodził z kopalni należącej do Polskiej Grupy Górniczej (brak zgody na publikację nazwy).

Biomasę spalano i współspalano z węglem kamiennym stosunkach ilościowych 20%, 40% i 60%, w temperaturach $400-450 \pm 15^{\circ}\text{C}$ i $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$ w piecu muflowym wyposażonym w rurę odprowadzającą spaliny. Proces spalania prowadzono w dwóch zakresach temperatur symulując warunki panujące w indywidualnych piecach domowych i odzwierciedlające warunki istniejące w instalacjach przemysłowych fluidalnych $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$.

Łącznie pobrano 30 próbek biomasy i 9 próbek węgla kamiennego. Próbkę biomasy zostały wysuszone w temperaturze 80°C w celu osiągnięcia stanu powietrznosuchego. Tak przygotowane próbki zostały rozdrobnione za pomocą młyna tnącego SM 300 (Retsch) do

frakcji 250 μm . Rozdrobnioną biomasę ucierano do frakcji pylastej w młynku korundowym i moździerzu agatowym. Węgiel kamienny ucierano w moździerzu porcelanowym.

Przygotowano zgłady polerowane popiołów ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego do analizy przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Próbkę popiołów zatapiano w żywicy epoksydowej i polerowano przy użyciu pasty diamentowej.

Wykonano analizę składu ziarnowego popiołów przy użyciu analizatora Analysette 22 MicroTec, który pracuje w zakresie pomiarowym 0,01–2000 μm (Instytut Nauk o Ziemi, Wydział Nauk Przyrodniczych).

4. Metody badań

Identyfikację składu mineralnego i składu fazowego oraz morfologii cząstek popiołów ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego wykonano przy użyciu przyrządów, których działanie wspierane jest częściowo ze środków Uniwersyteckich Laboratoriów Kontroli Atmosfery (ULKA), Uniwersytet Śląski.

4.1. Analiza elementarna biomasy

W próbkach biomasy oznaczono podstawowe pierwiastki: węgiel (C), wodór (H), azot (N), siarkę całkowitą (S), chlor (Cl) i tlen (O). Analizy te przeprowadzono w Laboratoriach Pomiarowo-Badawczych Energetyki (ENERGOPOMIAR) w Gliwicach.

Zawartość C, H i S oznaczono przy użyciu automatycznego analizatora IR (PN-EN ISO 16948:2015-07; PN-EN ISO 16994:2016-10), stężenie azotu określono metodą kalorymetryczną (PN-EN ISO 16948:2015-07), zawartość chloru metodą chromatografii jonowej (PN-EN ISO 16994:2016-10), a zawartość tlenu obliczono na podstawie bilansu materiałowego ($O = 100 - C + H + N + \text{Popiół}$).

Zawartość popiołu (PN-EN ISO 18122:2023-10) i wilgotność całkowitą (PN-EN ISO 18134-2:2017-03) w biomacie oznaczano metodą wagową. Wartość kaloryczną biomasy oznaczano metodą obliczeniową (PN-EN ISO 18125:2017-07).

Zawartość części lotnych (V^{daf}) oznaczano metodą wagową zgodnie z normą PN-EN ISO 18123:2015-01 (2015).

4.2. Dyfrakcja rentgenowska metodą proszkową (XRD)

Skład mineralny popiołów ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego oznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical MPD X'PERT PRO PW3040/60. Warunki pomiaru: moc lampy 40kV, napięcie 40 mA, zakres analizy od 3 do 75 2θ , krok pomiarowy 0,01 θ , czas zliczania

impulsów 100 sekund. Szacowanie frakcji wagowej minerałów przeprowadzono przy użyciu metody Rietvelda w module HighScore + (wersja 4.9) w połączeniu z bazami danych ICSD 2015 i ICDD PDF 4+ (2018). Identyfikacja faz opiera się na dopasowaniu pozycji i intensywności głównych pików dyfrakcyjnych do wzorców referencyjnych

4.3. Mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM)

Mikroskop elektronowy skaningowy Quanta 250 z mikroanalizatorem rentgenowskim EDS UltraDry (Thermo Fisfer Scientific) został użyty do obserwacji morfologii i określenia składu fazowego cząstek popiołów. Analizy zostały wykonane w wysokiej próżni przy napięciu 15kV. Rejestrowano obrazy BSE, na których obserwowano pokrój i wielkość cząstek popiołów. Mikroanalizę EDS przeprowadzono w wybranych punktach preparatu w celu określenia składu chemicznego pojedynczych cząstek popiołów i ich agregatów. Analizy wykonano w Instytucie Nauk o Ziemi). Obserwacje morfologii cząstek popiołów w obrazach BSE wykonano dla około 800 mikroobszarów, uzyskano ponad 350 obrazów BSE odpowiedniej jakości.

4.4. Techniki analityczne ICP-MS i ICP-OES

Obie techniki zapewniają szybką analizę wielu pierwiastków w próbce, jednak ICP-MS (Spektroskopia masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie wzbudzonej) zapewnia znacznie niższe granice wykrywalności niż ICP-OES (Spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym) i jest lepszym wyborem do analizy pierwiastków śladowych. W przypadku badanych próbek popiołów wykorzystano wariant technik sprzężonych ICP-MS/OES. Pomiar pierwiastków śladowych, w tym potencjalnie toksycznych (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Tl i Zn) wykonano w AcmeLabs (Bureau Veritas Commodities Canada Ltd). Kontrolę jakości pomiarów instrumentalnych potwierdzano poprzez analizy próbek ślepych, podwójne analizy próbek oraz materiałów referencyjnych STD CDV-1 i STD V16 dla biomasy surowej, oraz STD OREAS45H i STD OREAS501D dla popiołów z biomasy.

4.5. Absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS)

Analizy PPT z eluatów wodnych popiołów z biomasy drzewnej wykonano przy użyciu spektrometru typ iCE 3000 SERIES firmy Thermo Scientific. Pierwiastki takie jak Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Tl i Zn oznaczono metodą płomieniową, w płomieniu acetylen – powietrze. Oznaczenia metali toksycznych prowadzone były zgodnie z normą PN-ISO 8288:2002 (2022).

4.6. Chromatografia jonowa (IC)

Analizy wymywalności anionów wykonano zgodnie z normami PN-EN ISO 14911 (2002), PN ISO 14991 (1999) i PN-EN ISO 10303-1 (2009). Analizy ługowania pierwiastków toksycznych wykonano zgodnie z normą PN-ISO 8288 (2002).

Analizy anionów prowadzono przy użyciu chromatografu jonowego typ 850 Professional IC (Metrohm) z detektorem konduktometrycznym. Granica oznaczalności LOQ wynosi 0,01–0,1 mg/L. Próbkę przygotowano poprzez ekstrakcję popiołów wodą demineralizowaną w warunkach statycznych (stosunek L/S = 10:1, 24 h) i filtrację przez filtry o średnicy porów 0,45 µm. Analizowano aniony (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) i kationy (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Warunki pracy przyrządu dla badanych próbek przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Warunki separacji anionów i kationów z eluatów wodnych popiołów

Parametr	Aniony	Kationy
Kolumna	Metrosep Supp 7–250/4.0	Metrosep C-4–150/4.0
Eluent	3.6 mmol/L Na_2CO_3	1.7 mmol/L HNO_3 + 0.7 mmol/L kwas dipikolinowy
Przepływ	0.7 mL/min	0.9 mL/min
Ciśnienie	8MPa	4 MPa

4.6.1. Pomiary pH i C₂₅ ekstraktów wodnych popiołów metodą potencjometryczną

Badania odczynu popiołów w ekstraktach wodnych przeprowadzono dla wszystkich badanych próbek. Pomiar przeprowadzano za pomocą pH-metru firmy Elmetron CP-411.

Pomiary przewodnictwa elektrolitycznego właściwego (C_{25}) w ekstraktach wodnych popiołów zostały wykonane przy użyciu konduktometru typ CCO-401 firmy Elmetron.

4.7. Analiza termograwimetryczna (TG/DSC-FTIR)

Próbki biomasy poddano analizie termograwimetrycznej, przeprowadzonej za pomocą analizatora NETZSCH, model STA 449 F3 Jupiter. Warunki przeprowadzenia analiz były następujące:

- o naważka próbki – ok. 10 mg
- o tygle ceramiczne Al_2O_3
- o atmosfera obojętna (azot) do temp. 600°C, powietrze syntetyczne dla temp. 600–1030°C
- o dynamiczny przepływ gazu z prędkością 70 ml/min w całym przedziale temperatur
- o program temperaturowy: ogrzewanie próbki w przedziale temperatur 35–1030°C, z prędkością 10°C/min

Równocześnie prowadzono analizę wydzielanych gazów metodą FTIR sprzężoną z analizą termogravimetryczną (TG-FTIR) wykonaną przy użyciu spektrometru FTIR typu „Alfa II” firmy Bruker, bezpośrednio sprzężonego z zestawem STA F3. Widma rejestrowano co 16 sekund od 400 do 4000 cm⁻¹, z rozdzielczością 4 cm⁻¹. Cella gazowa utrzymywana była w stałej temperaturze 200° C, aby zapobiec kondensacji gazów. Wyniki analizowano za pomocą dedykowanego oprogramowania OPUS. Pasma absorpcyjne FTIR identyfikowano jako charakterystyczne dla niektórych gazów i grup funkcyjnych w produktach gazowych.

4.8. Środowiskowe wskaźniki geochemiczne

Podjęto próbę przybliżonej oceny antropogenicznego zanieczyszczenia popiołów ze spalania z zastosowaniem metod statystycznych obowiązujących w geochemii środowiska.

Obliczono współczynniki emisji (E) metali toksycznych do atmosfery na podstawie następującego wzoru (1) (KOBiZE – Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, 2023):

$$E = B \cdot W_0 \cdot W \text{ [mg]} \quad (1)$$

gdzie:

E – emisja substancji zanieczyszczającej (mg)

B – zużycie biomasy (Mg)

W₀ – wartość opałowa biomasy (MJ/kg)

W – współczynnik emisji zanieczyszczeń pyłowych i metali toksycznych (Raport KOBiZE, 2023; EMEP/EEA Raport, 2019)

Współczynnik zanieczyszczenia (Cf), obliczono jako stosunek stężenia metalu w popiele do jego tła geochemicznego (wartości referencyjnych dla skał łupkowych), wg następującego wzoru (2) (Tomlison i in., 1980; Gope i in., 2017):

$$Cf = \frac{C_{\text{metal}}}{C_{\text{background value}}} \quad (2)$$

gdzie:

Cf – współczynnik zanieczyszczenia dla poszczególnych PPT

C metal – stężenie pierwiastka w popiele

C background value – wartość tła pierwiastka (Cu (45 µg/g), Ni (68 µg/g), Pb (20 µg/g), Cd (0.3 µg/g), As (13 µg/g), Cr (90 µg/g), Zn (90 µg/g), and Se (0.6 µg/g) (Turekian i Wedephol, 1961)

Wartości Cf interpretuje się w następująco: Cf < 1 niskie zanieczyszczenie; 1 ≤ Cf < 3 umiarkowane zanieczyszczenie; 3 ≤ Cf < 6 wysokie zanieczyszczenie; Cf ≥ 6 bardzo wysokie zanieczyszczenie.

Wskaźnik obciążenia zanieczyszczeniem metalami toksycznymi (PLI) środowiska oznaczono wg wzoru (3) (Gope i in., 2017):

$$PLI = \sqrt[n]{Cf1 \times Cf2 \times Cf3 \times \dots \times Cfn} \quad (3)$$

gdzie:

PLI – wskaźnik obciążenia zanieczyszczeniem

Cf1, Cf2 ... Cf3 – stężenie pierwiastka w popiele

Interpretuje się go jako PLI=0 – brak obciążenia zanieczyszczeniem; PLI=1 - bazowy poziom zanieczyszczenia; PLI > 1 – zanieczyszczenie (Kebonye i in., 2017).

Stopień skażenia (CD) jako narzędzie badawcze mające na celu uproszczenie kontroli zanieczyszczeń wprowadził Håkanson (1980) (4):

$$CD = \sum_{i=1}^n Cf_{Pb,Cd,As,Cr,Cu,Ni,Zn,Se} \quad (4)$$

gdzie:

CD – stopień skażenia

Cf – współczynnik skażenia dla poszczególnych pierwiastków toksycznych

Klasyfikacja wartości: CD < 8 brak zanieczyszczenia; 8 ≤ CD < 16: niski stopień zanieczyszczenia; 16 ≤ CD < 32: umiarkowany stopień zanieczyszczenia; 32 ≤ CD < 64 znaczny stopień zanieczyszczenia; CD ≥ 64 bardzo wysoki stopień zanieczyszczenia wskazujący na poważne zanieczyszczenie antropogeniczne.

Wskaźnik toksyczności BATI obliczono w celu oceny pierwiastków toksycznych w popiołach ze spalania biomasy, i możliwości ich przydatności zastosowania w celach rolniczych (Nahlik i in., 2019) (5):

$$BATI = \frac{BATI_{max} - PTE}{BATI_{max}} \quad (5)$$

gdzie:

BATI_{max} – wartość graniczna dla PPT (Cd (0.7 mg/kg), Cr and Cu (70 mg/kg), Pb (45 mg/kg), Ni (25 mg/kg), Zn (200 mg/kg) (Rakshit i in., 2018)

PTE – zawartość pierwiastka toksycznego w popiele

Wartości < 0 oznaczają przekroczenie dopuszczalnego limitu przy stosowaniu określonego popiołu w celach rolniczych a wartość ujemna przedstawia wielkość tego przekroczenia. Wartości progowe dla popiołów z biomasy ustalono na podstawie poziomów progowych uzyskanych dla kompostów z odpadów domowych.

Obliczono współczynnik perspektywiczny (Coutl) jako stosunek krytycznego REY do całkowitej ilości nadmiernego REY w popiołach ze spalania/współspalania biomasy rolno-

spożywczej z węglem kamiennym. Współczynnik Coutl pozwala ocenić przydatność popiołów do odzysku REY, biorąc pod uwagę zapotrzebowanie rynkowe na pierwiastki strategiczne. Zastosowano następujący wzór (6) (Seredin i Dai, 2012):

$$\text{Coutl} = \frac{(\text{Nd} + \text{Eu} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Er} / \sum \text{REY})}{(\text{Ce} + \text{Ho} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} / \sum \text{REY})} \quad (6)$$

gdzie:

Coutl – współczynnik perspektywiczny

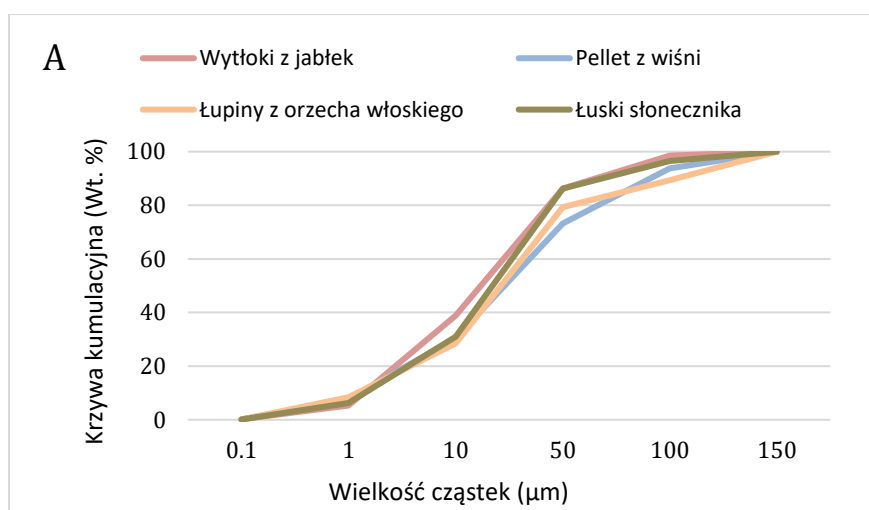
$\sum \text{REY}$ krytyczne: Nd, Eu, Tb, Dy, Er

$\sum \text{REY}$ nadmiarowe (niekrytyczne): Ce, Ho, Tm, Yb, Lu

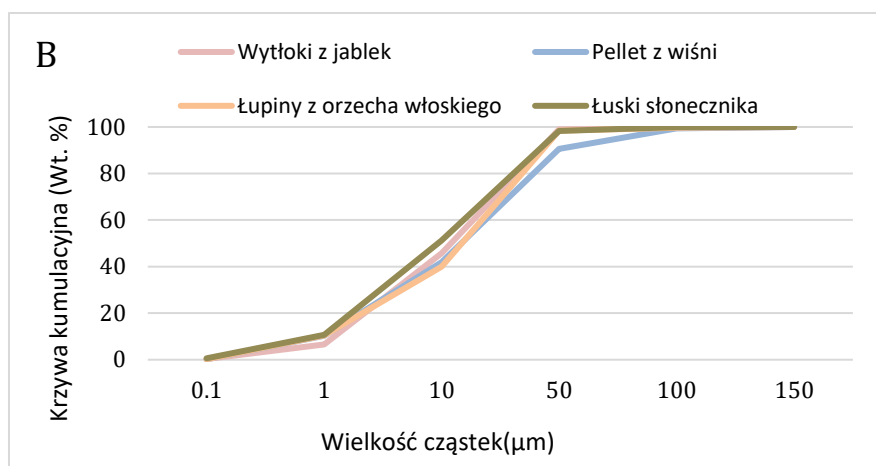
5. Wyniki badań i dyskusja

Uziarnienie popiołów ze spalania biomasy

Uziarnienie popiołów wytworzonych w temperaturze $850 \pm 150^\circ\text{C}$ jest bardzo drobne, cząstki popiołów o frakcji $>1 - 50 \mu\text{m}$ stanowią od 78,1% (łupiny orzecha włoskiego) do 92,5% (wytloki z jabłek). W popiołach uzyskanych w temperaturze $400 \pm 15^\circ\text{C}$ udział tej frakcji jest nieco niższy, natomiast więcej występuje cząstek popiołów o frakcji powyżej $100 \mu\text{m}$ (Fig.2 A i B).



A - $400 \pm 15^\circ\text{C}$



B - 850±150°C

Fig.2 (A-B). Krzywe kumulacyjne uziarnienia popiołów wytworzonych w różnych warunkach temperaturowych

Porównanie składu ziarnowego popiołów jest utrudnione ze względu na różnorodność prezentowanych wyników badań. Różni autorzy podają, że popiołów ze spalania biomasy składają się głównie z drobnych cząstek (Cruz i in., 2017; Romero i in., 2017). Według Uliasz-Bocheńczyk (2016) popioły z biomasy leśnej i odpadów rolniczych składają się głównie z cząstek popiołów o średnicy poniżej 50 μm.

Analiza elementarna

Wyniki analizy elementarnej dla próbek biomasy podano w Tabeli 3. Oznaczona zawartość popiołu w próbkach biomasy rolno-spożywczej jest niższa w porównaniu do biomasy drzewnej. Wyjątek stanowi pellet z wiśni (A=6,92%), mieszanka złożona z gałęzi i pestek wiśni. Wyższa zawartość popiołu prawdopodobnie wynika z mieszanki biomasy w postaci gałęzi i pestek wiśni w stosunku 1:1. Może to być również wpływ zanieczyszczenia resztkami gleby i pestkowaniem owoców. Poszczególne rodzaje biomasy różnią się między sobą zawartością siarki, chloru i azotu.

Analizie poddano również próbki węgla kamiennego, który został użyty do przygotowania mieszanek spalanych z biomasą. Średnią wartość wilgotności oznaczono na poziomie 14,9%, zawartość popiołu wyniosła 17,8% a wartość opałowa 23,1 MJ/kg. Zawartość siarki wynosi 1,07% a azotu 1,27%.

Tabela 3. Analiza elementarna biomasy drzewnej i z przemysłu rolno-spożywczego

Parametr	Próbka							
	Wytłoki z jabłek	Pellet z wiśni	Lupiny orzecha włoskiego	Łuski słonecznika	Brzoza ¹	Olcha ¹	Brzoza ²	Olcha ²
Wilgotność W (%)	11,6	9,4	9,4	10,8	14,6	17,3	17,7	17,8
Popiołowość A (%)	1,87	6,92	0,76	2,95	2,90	8,66	6,30	8,91
Wartość opałowa Q (MJ/kg)	16,06	16,91	16,86	16,35	16,70	15,30	15,70	15,50
C (%)	49,10	46,19	50,43	50,39	55,71	51,48	54,78	54,27
H (%)	6,54	5,78	5,99	5,93	5,83	5,66	5,72	5,72
N (%)	1,44	1,00	0,40	0,83	0,66	0,87	0,71	0,63
S (%)	0,10	0,11	0,01	0,15	0,32	0,36	0,25	0,24
Cl (%)	0,026	0,481	0,042	0,051	0,023	0,017	0,011	0,014
O (%)	42,79	46,43	43,13	42,65	37,45	41,61	38,53	39,13

¹Nadleśnictwo Andrychów²Park Narodowy „Bory Tucholskie”

Wilgotność próbek z biomasy przemysłu rolno-spożywczego jest niższa w porównaniu do biomasy drzewnej. Wartość opałowa biomasy drzewnej i biomasy z przemysłu rolno-spożywczego jest zbliżona. Zawartość wilgoci w łupinach z orzecha włoskiego i łuskach słonecznika jest nieznacznie wyższa niż w badaniach innych autorów (Gazzali i in. 2013; Zajemska i Musiał 2013; Zajac i in. 2018). Zawartość wilgoci w peletach wiśniowych wynosi 9,4%, co jest podobne do wyników Jelonka i współautorów (2021). Średnia zawartość wilgoci w wytłokach jabłkowych wynosiła 11,6%, i jest wyższa niż wartość podana przez Techera i współpracowników (2024).

Skład mineralny i morfologia cząstek popiołów z biomasy

Skład mineralny popiołów ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego jest zróżnicowany pod względem jakościowym i ilościowym. W Tabeli 4 zamieszczone główne składniki mineralne oznaczone w popiołach z biomasy rolno-spożywczej wytworzonej w temperaturze 400±15°C. Szacunkową zawartość podano według malejącej zawartości składników mineralnych.

Najwyższą zawartość kwarcu oznaczono w popiołach ze spalania łupin z orzecha włoskiego (77,36%) a najniższą ze spalania biomasy z wytłoków jabłek (45,86%). Wysoka zawartość tlenków glinu i potasu w popiołach z wytłoków z jabłek i łupin z orzecha włoskiego może wynikać z zanieczyszczeń środowiskowych, np. pyłów przemysłowych,

zanieczyszczonej gleby i jej odczynu, substancji nieorganicznej występującej w biomase (Gianoncelli I in., 2013). Minerale akcesoryczne w popiele z łusek słonecznika to fairchildyt $[(K_2Ca)(CO_3)_2]$, arkanit $[K_2SO_4]$, sylwit $[KCl]$ i archeryt $[(K,NH_4)H_2PO_4]$.

W mieszankach popiołów ze współspalania biomasy rolno-spożywczej z węglem kamiennym (udział biomasy 20%, 40% i 60%) główne minerały stanowią kwarc, hematyt, protohematyt, anhydryt i kalcyt. Wyższy udział hematytu oznaczono w mieszankach popiołów na bazie węgla kamiennego i łupin orzecha włoskiego (43,1%) oraz łusek słonecznika (29,6%), w których udział biomasy wynosił 40%.

Protohematyt $(Fe_{2-x}(OH)_xO_{3-x})$ zidentyfikowano tylko w mieszance popiołów wytworzonej ze spalania wyłoków z jabłek z węglem kamiennym (18,6% - 25,1%). Zawartość OH^- i x wyróżnia się dla fazy $1 \leq x < 0.5$, i klasyfikuje jako protohematyt (Peterson et al. 2015).

Faza szklista i porowata glinokrzemianowa występuje w zmiennej ilości, w zależności od rodzaju biomasy. Składniki akcesoryczne w badanych popiołach to: peryklaz (MgO), dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$, ilmenit ($FeTiO_3$), magnetyt (Fe_3O_4), diopsyd ($CaMgSi_2O_6$), akermanit $[Ca_2Mg(Si_2O_7)]$, gehlenit $[Ca_2Al(AlSiO_7)]$, magnezioferryt ($MgFe_2O_4$), muskowit $[KA_{12}(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ i quandalit $[(MgFe)_2(TiFe,Al)O_4]$.

Tabela 4. Główne składniki mineralne w popiołach z biomasy rolno-spożywczej i mieszankach popiołów z biomasy i węgla kamiennego

Biomasa\Mieszanka biomasy z węglem kamiennym	Składniki mineralne
1A- Łuski słonecznika	Kwarc, Tlenek potasu, Lime, Hematyt
2A – Łupiny z orzecha włoskiego	Kwarc, Tlenek glinu, Tlenek potasu
3A- Wytłoki z jabłek	Kwarc, Tlenek glinu, Tlenek potasu, Lime, Hematyt
1A-20%	Kwarc, Hematyt, Anhydryt, Kalcyt,
1A-40%	Kwarc, Hematyt, Anhydryt, Kalcyt,
1A-60%	Kwarc, Anhydryt, Hematyt, Kalcyt
2A-20%	Hematyt, Kwarc, Anhydryt, Kalcyt
2A-40%	Kwarc, Anhydryt, Hematyt, Kalcyt
2A-60%	Kwarc, Anhydryt, Hematyt, Kalcyt
3A-20%	Kwarc, Protohematyt, Anhydryt, Kalcyt
3A-40%	Kwarc, Protohematyt, Anhydryt, Kalcyt
3A-60%	Kwarc, Anhydryt, Protohematyt, Kalcyt

Anhydryt ($CaSO_4$), Kalcyt ($CaCO_3$), Hematyt (Fe_2O_3), Kwarc (SiO_2), Lime (CaO); Protohematyt $(Fe_{2-x}(OH)_xO_{3-x})$; Tlenek glinu (Al_2O_3); Tlenek potasu (K_2O); Lime (CaO)

Różnice w składzie fazowym biomasy z przemysłu rolno-spożywczego wynikają przede wszystkim z jej rodzaju. Formy porowate i włókniste obserwowano rzadko jak przedstawiają je w swoich badaniach Gowman i współautorzy (2019). Morfologia cząstek popiołu, podobnie jak ich skład chemiczny jest zróżnicowana. Występują formy kanciaste, obłe i kuliste. W popiołach niskotemperaturowych oznaczono agregaty złożone z kwarcu, archerytu $[(K,NH_4)(H_2PO_4)]$, tlenków wapnia, sferycznych form fosforanów potasu i magnezu, kulistych form tlenków żelaza i nieregularnych form glinokrzemianów (Fig.3 A-D).

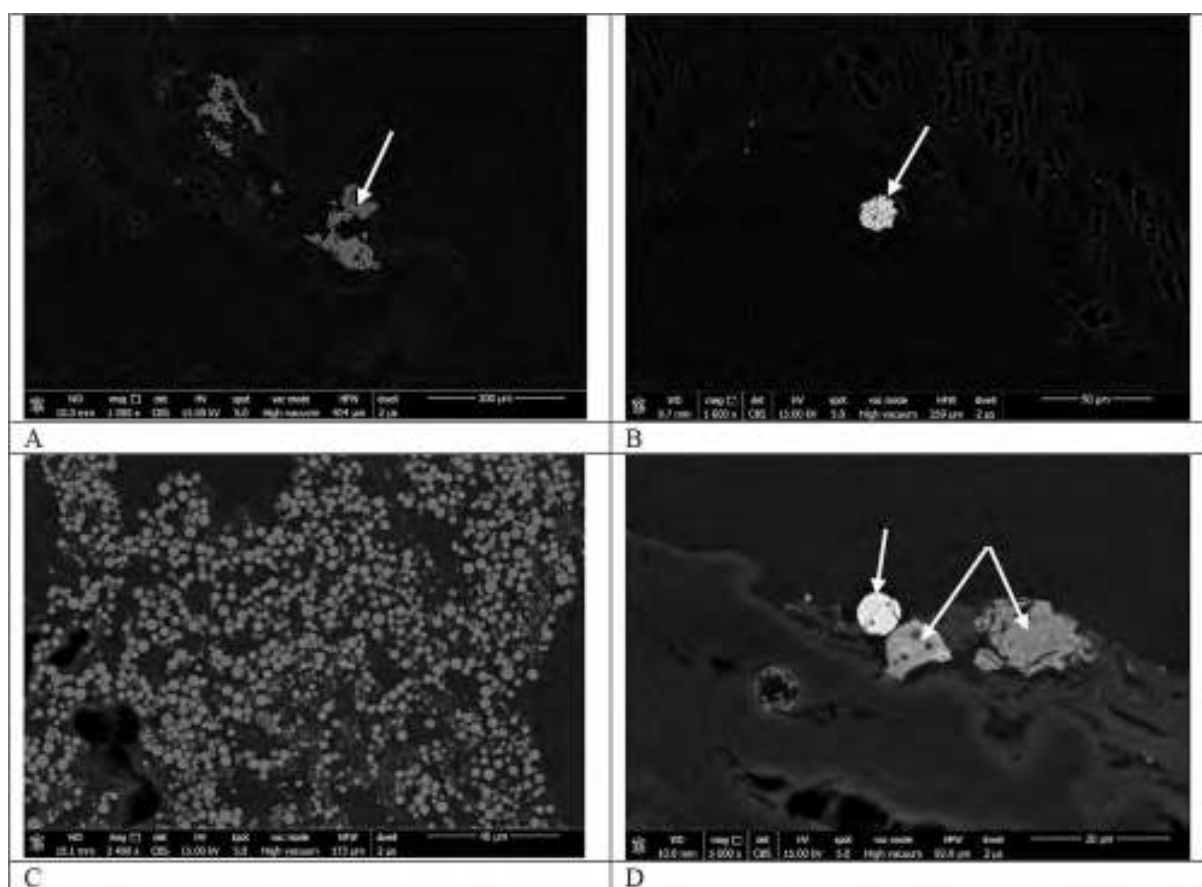


Fig. 3 (A-D). Przykłady morfologii i składu chemicznego cząstek popiołów z wytlóków z jabłek
A – kwarc; B – mieszanina archerytu i tlenków żelaza ; C – kuliste formy fosforanów potasu i magnezu; D – kulista forma tlenków żelaza (jaśniejsze ziarno) i glinokrzemiany

W mieszankach biomasy rolno-spożywczej i węgla kamiennego obserwowano minerały, które są nośnikami pierwiastków ziem rzadkich (REE). Badania SEM-EDS pokazują, że popioły ze spalania mieszanki biomasy i węgla kamiennego zawierają itr (Y_2O_3) (Fig.4 A-B).

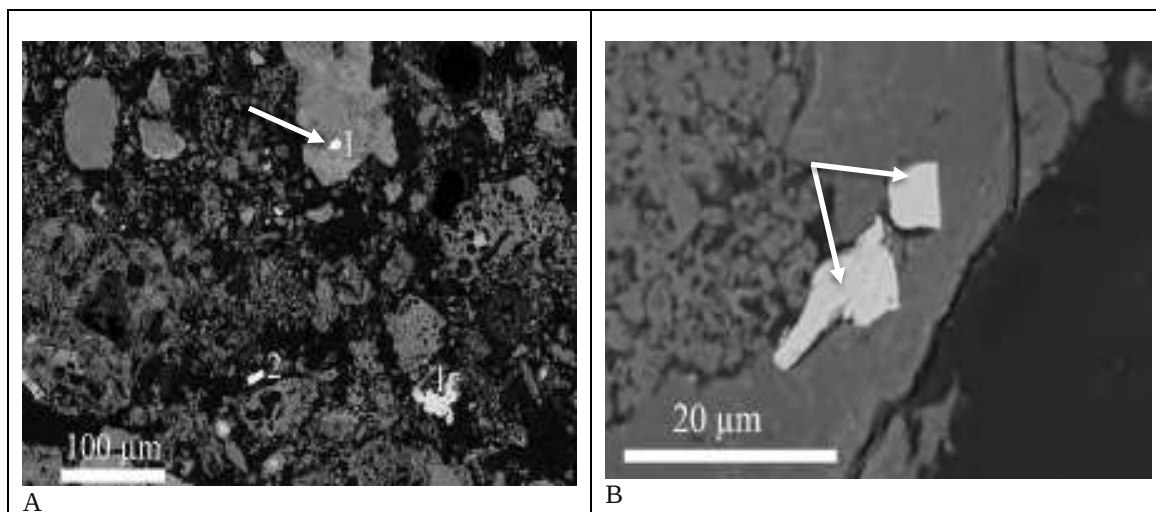
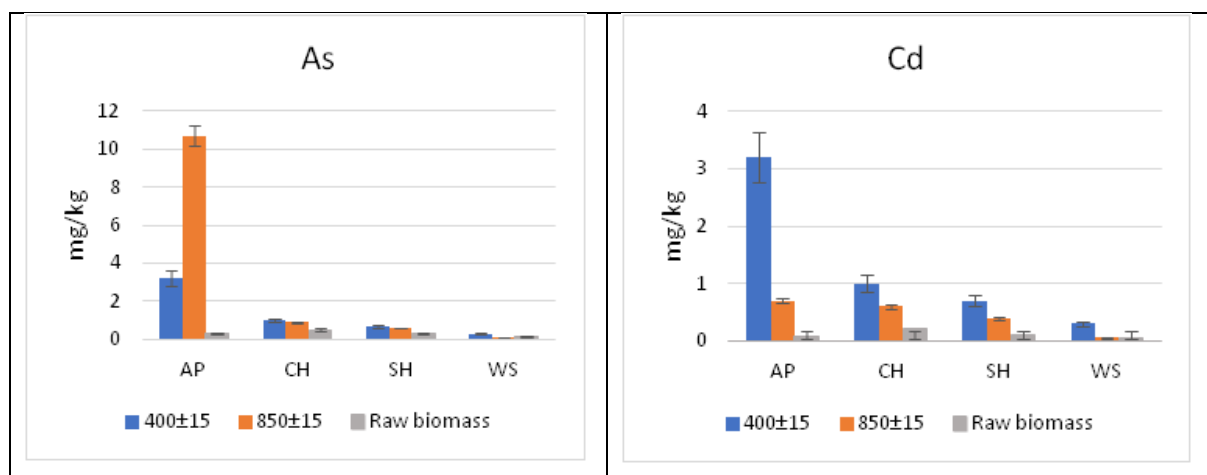
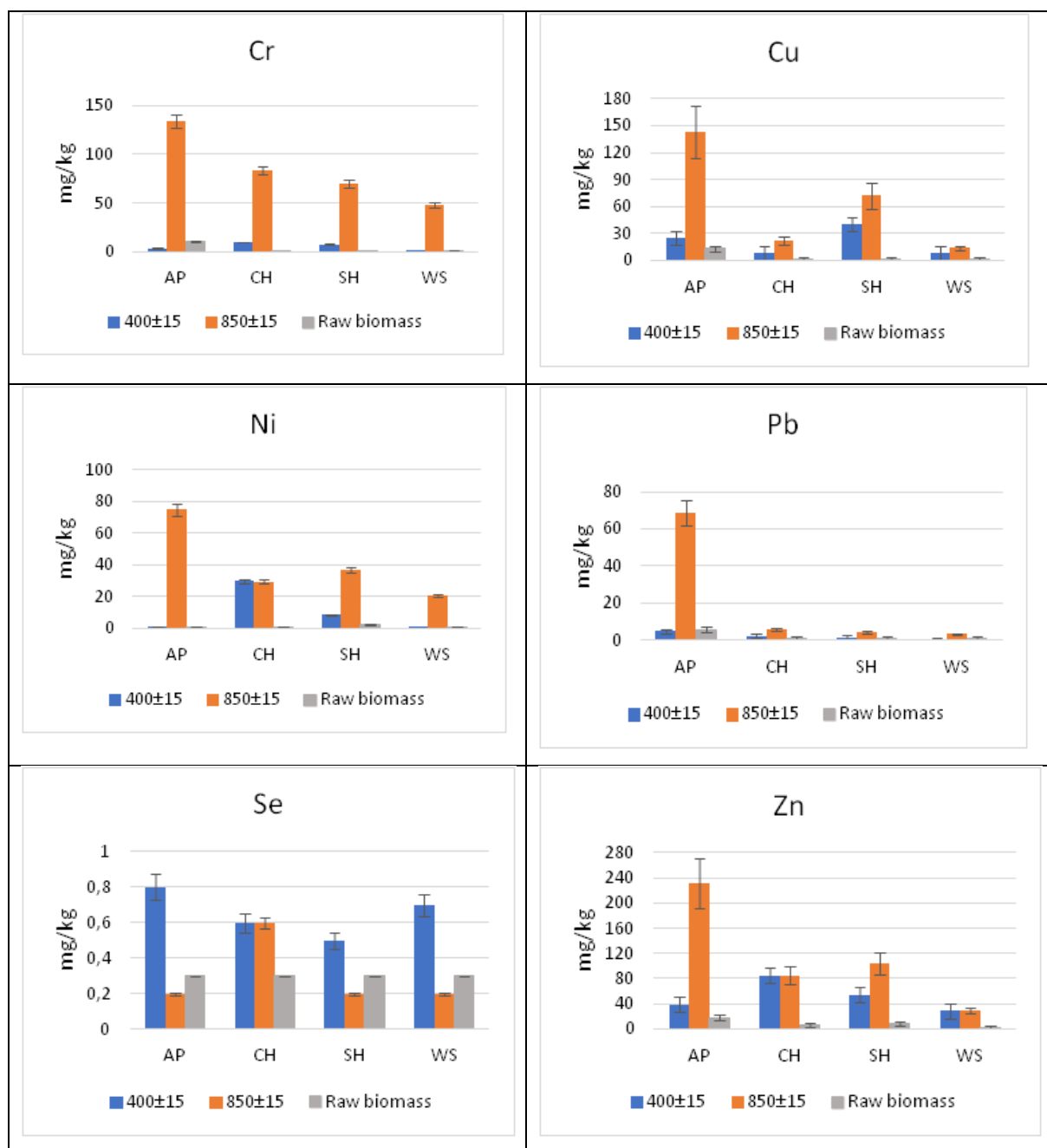


Fig.4 (A-B). Obraz SEM cząstek popiołów ze spalania mieszanki z wycieków z jabłek z węglem kamiennym (A – ksenotym-Y(YPO₄); B – monacyt-Ce (CePO₄)

Stężenie PPT w popiołach z biomasy rolno-spożywczej

Stężenia PPT (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se i Zn) w surowej biomase z przemysłu rolno-spożywczego (wycieki z jabłek, łupiny orzecha włoskiego, łuski słonecznika, pellet z wiśni) są niskie. Spośród oznaczonych metali toksycznych wyższe stężenia Zn, Cu, Cr i Pb stwierdzono w surowej biomase z wycieków z jabłek Fig 5.





AP – wytloki z jabłek; CH – pellet z wiśni; SH – łuski słonecznika; WS – łupiny z orzecha włoskiego;

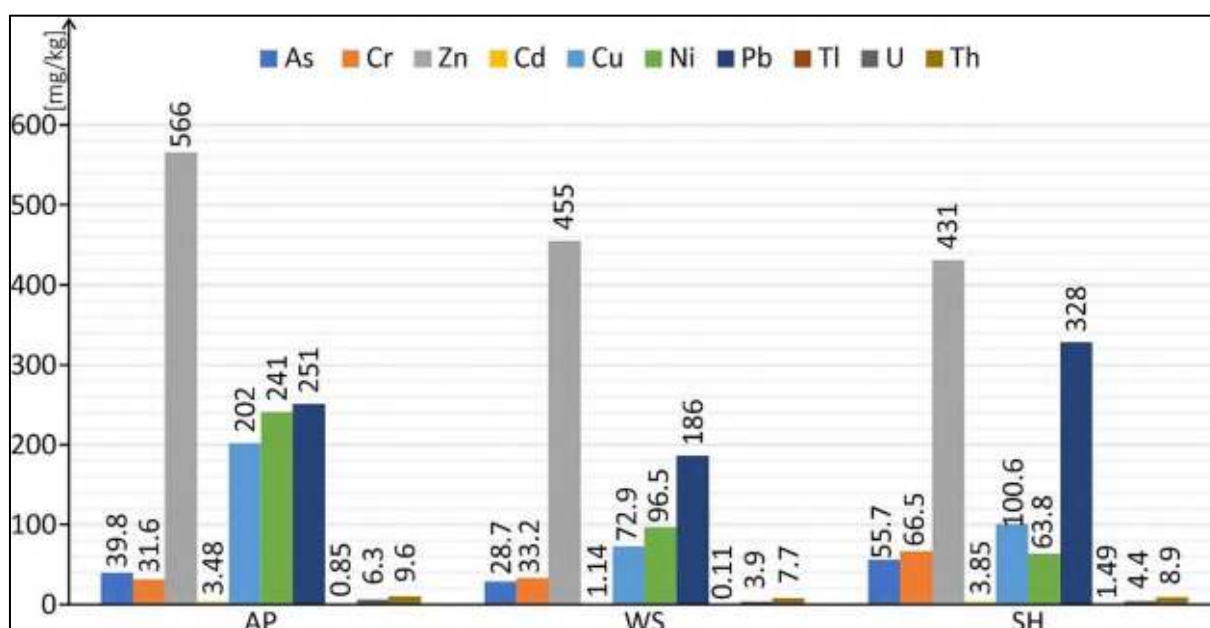
Fig. 5. Średnie wartości stężeń PTE w surowej biomase i w popiołach wytworzonych w różnych temperaturach jej spalania ($400 \pm 15^\circ\text{C}$ i $850 \pm 15^\circ\text{C}$)

Popioły ze spalania biomasy mogą zawierać różne stężenia PPT nie tylko w zależności od rodzaju biomasy ale także w obrębie tego samego typu biomasy w zależności od jej pochodzenia, co pokazano na Fig. 5 i Fig.6. Przyczyną może być zanieczyszczenie środowiska.

We wszystkich próbkach popiołów ze spalania biomasy w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ stwierdzono wyższe stężenia As, Cr, Cu, Ni, Pb, i Zn, przy czym popioły ze spalania wytlóków z jabłek zawierają wyższe koncentracje tych pierwiastków w porównaniu do pozostałych próbek popiołów (Fig.5).

W popiołach ze spalania biomasy w temperaturze $400 \pm 15^{\circ}\text{C}$ stwierdzono wyższe stężenia Cd (3,8 mg/kg) i Se (0,8 mg/kg) w porównaniu to popiołów wytworzonych w temperaturze ($850 \pm 15^{\circ}\text{C}$) (Fig.5). Biomasa z łusek słonecznika też jest zróżnicowana w zależności od pochodzenia, ponieważ badania wykazały, że stężenie Cd (3,85 mg/kg) w jej popiele jest porównywalne ze stężeniem tego pierwiastka w popiele z wyłoków z jabłek (Fig.6). Wyższe stężenie Cd w popiołach ze spalania wyłoków z jabłek w temperaturze $400 \pm 15^{\circ}\text{C}$ potwierdzają badania Odenbergera i współautorów (1997). W przypadku tych popiołów im niższa temperatura spalania tym wyższe stężenie Cd. Oznaczonych stężeń Se i Tl w popiołach z biomasy nie można porównać ze względu na brak danych w literaturze.

Stężenie Th w popiołach jest nieznacznie wyższe w próbkach popiołów z wyłoków z jabłek i łusek słonecznika (Fig.6). Stężenie U w badanych popiołach oznaczono w zakresie 3,9 – 6,3 mg/kg, wyższe w popiele z wyłoków z jabłek (Fig.6).



AP- wyłoki z jabłek; WS – łupiny z orzecha włoskiego; SH – łuski słonecznika;

Fig.6. Średnie stężenie PPT, U i Th w popiołach z biomasy wytworzonych w temperaturze $400 \pm 15^{\circ}\text{C}$.

Obliczone wskaźniki toksyczności BATI dla Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn w popiołach wskazują, że można je składować w środowisku, ponieważ uzyskano wartości dodatnie dla badanych próbek popiołów.

Szacunkowe wartości emisji (E) pyłu całkowitego, PM₁₀ i PM_{2.5} miały na celu wskazanie biomasy o najlepszych parametrach spalania i niskiej emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

Badania pokazały, że emisja tych pyłów jest na podobnym poziomie wartości dla popiołów z biomasy rolno-spożywczej (wytłoki z jabłek, łupiny z orzecha włoskiego i łuski słonecznika). Tradycyjnie kotły lub piece na węgiel kamienny mogą emitować około 7 kg/Mg pyłu całkowitego (Kubica, 2010). W wyniku spalania badanej biomasy emisja pyłów całkowitych jest niższa i mieści się w zakresie 1,22 – 1,35 kg/Mg.

Obliczona emisja zanieczyszczeń zawierających metale toksyczne ze spalania biomasy rolno-spożywczej w temperaturze $400\pm 15^{\circ}\text{C}$ jest wyższa niż w temperaturze $850\pm 15^{\circ}\text{C}$. Obliczona emisja PPT (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se i Zn) ze spalania biomasy rolno-spożywczej w temperaturze $400\pm 15^{\circ}\text{C}$, wskazuje wyższe wartości dla Zn, Cd, Cr i Pb. W przypadku spalania takiej biomasy w temperaturze $850\pm 15^{\circ}\text{C}$ obliczona emisja jest najwyższa dla Zn, Cu, Pb i Ni.

Wartości współczynnika zanieczyszczenia C_f we wszystkich próbkach popiołów z biomasy rolno-spożywczej spalanej w temperaturze $400\pm 15^{\circ}\text{C}$ mieszczą się w zakresie 0,002 – 1,3. Na uwagę zasługuje Se, który prawdopodobnie tworzy kompleksy z metalami toksycznymi, w tym z Cd co powoduje, że wartości C_f w popiołach z wytłoków z jabłek (1,3) i łupin z orzecha włoskiego (1,2) są wyższe. Warunki redukcyjne w procesie spalania również mogą przyczyniać się do koncentracji Se poprzez tworzenie związków typu PbSe, CuSe czy NiSe (Cappelletti i in. 2021). W przypadku Cd wartość $C_f=1$ wskazuje, na jego potencjalny wpływ na środowisku np. przy nieznacznym obniżeniu temperatury spalania. Kolejność według wartości malejącej C_f przedstawia następująca sekwencja:

AP: $\text{Se} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$, $\text{As} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Ni}$

CH: $\text{Se} > \text{Zn} > \text{Ni}$, $\text{Cd} > \text{Pb}$, $\text{Cu} > \text{As}$, Cr

WS: $\text{Se} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cd}$, As, Cr

SH: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Se} > \text{Zn} > \text{Pb}$, As, Cr, Ni

Dla popiołów uzyskanych w temperaturze spalania $850\pm 15^{\circ}\text{C}$ najwyższe wartości C_f obliczono dla Cu (3,3), Zn (2,6), Cd (2,2) i Pb (1,8), popiołach z wytłoków z jabłek.

Wysokim wskaźnikiem obciążenia zanieczyszczeniem PLI (12) charakteryzują się popioły ze spalania wytłoków z jabłek w temperaturze $850\pm 15^{\circ}\text{C}$. W przypadku pozostałych próbek popiołów wartości PLI są bliskie zera.

Obliczona wartość stopnia zanieczyszczenia metalami toksycznymi (CD) popiołów jest najwyższa lecz umiarkowana w popiołach z wytłoków z jabłek (CD=14,8).

Zanieczyszczenia uwalniane z procesów spalania w indywidualnych paleniskach domowych dotyczą głównie okresu zimowego co powoduje pogorszenie jakości powietrza.

Stężenie REY w popiołach z biomasy rolno-spożywczej

Pod względem geochemicznym pierwiastki ziem rzadkich (REE) dzieli się na trzy grupy (Blissett i in., 2014):

1. lekkie – LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm)
2. średnie – MREE (Eu, Gd, Tb, Dy, Y)
3. ciężkie – HREE (Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Klasyfikacja REY wg Seredina (2010) opiera się m.in. na obecnym trendzie zapotrzebowania tych pierwiastków w skali globalnej i jest bardziej przydatna do przemysłu nowoczesnych technologii. REY klasyfikuje się jako pierwiastki krytyczne (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er), niekrytyczne (La, Pr, Sm, Gd) i nadmiarowe (Ce, Ho, Tb, Yb, Lu).

Średnia zawartość REE w popiołach z samej biomasy wahała się od 3,55 mg/kg (łuski słonecznika) do 120,5 mg/kg (wytłoki z jabłek), co wskazuje na znaczną zmienność pomiędzy rodzajami biomasy (Tabela 5).

Zawartość REY w badanych popiołach ze współspalania biomasy z węglem kamiennym determinuje zawartość tych pierwiastków w węglu kamiennym. Jedynie w próbce popiołu WS60 (145,2 mg/kg) stężenie REY jest wyższe niż w próbce popiołu WS40 (109,4 mg/kg).

Tabela 5. Średnia zawartość (mg/kg) REY, U i Th, oraz perspektywiczny wskaźnik REY w popiołach ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego

REY	Próbki ¹												
	AP	WS	SH	HC	AP20	AP40	AP60	WS20	WS40	WS60	SH20	SH40	SH60
Y	13.8	0.5	0.4	18.8	21.0	17.4	8.0	17.4	12.2	15.6	20.8	16.8	10.2
La	21.8	0.9	0.7	34.4	35.7	28.8	13.7	28.4	19.8	27.3	35.3	27.9	17.0
Ce	45.38	2.03	1.5	73.0	68.51	57.52	27.90	56.60	40.19	54.60	68.62	56.32	34.13
Pr	5.2	0.2	0.1	8.3	8.1	6.6	3.1	6.7	6.6	6.3	8.0	6.5	3.9
Nd	20.1	0.8	0.6	18.7	31.7	25.7	12.1	26.0	17.7	24.1	31.0	25.2	14.8
Sm	4.0	0.2	0.1	5.7	6.2	5.2	2.4	5.1	3.5	4.9	6.2	5.0	3.0
Eu	0.9	0.06	0.04	1.2	1.3	1.1	0.5	1.1	0.8	1.0	1.3	1.1	0.8
Gd	3.4	0.06	0.06	4.7	5.2	4.4	2.0	4.4	3.0	4.1	5.3	4.2	2.5
Tb	0.05	0.05	0.03	0.5	0.7	0.6	0.3	0.6	0.4	0.5	0.7	0.6	0.3
Dy	2.6	0.03	0.03	4.0	4.0	3.3	1.6	3.4	2.3	3.0	3.9	3.2	2.0
Ho	0.5	0.03	0.03	0.8	0.7	0.6	0.3	0.6	0.4	0.6	0.7	0.6	0.4
Er	1.3	0.06	0.04	2.1	2.0	1.7	0.8	1.7	1.2	1.5	2.0	1.6	1.0
Tm	0.2	0.05	0.03	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1
Yb	1.1	0.06	0.03	2.2	1.7	1.4	0.7	1.4	1.0	1.3	1.7	1.4	0.8
Lu	0.2	0.03	0.03	0.3	0.2	0.2	0.03	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
U	3.8	0.1	0.1	6.0	6.0	4.8	2.2	5.0	3.4	4.6	5.9	4.8	2.9
Th	8.8	0.3	0.2	14.0	14.8	11.8	5.7	12.1	8.3	11.1	14.7	11.6	7.1
REY	120.5	4.93	3.55	175.0	187.3	154.7	73.53	153.8	109.4	145.2	186.0	150.8	91.0
LREE	96.5	4.1	3.0	140.1	139.2	123.8	59.2	122.8	87.8	117.2	149.1	120.9	72.8
MREE	20.7	0.6	0.4	29.2	32.2	26.8	12.4	26.9	18.7	24.2	32.0	25.9	15.8

HREE	3.3	0.23	1.15	5.7	15.9	4.1	1.93	4.1	2.9	3.8	4.9	4.9	2.4
Coutl	0.82	0.65	0.67	0.59	0.85	0.84	0.80	0.80	0.83	0.80	0.83	0.83	0.82
Y/Ce	0.31	0.25	0.27	0.26	0.31	0.30	0.29	0.31	0.30	0.23	0.30	0.30	0.30
La _N /Yb _N	1.4	1.0	2.0	1.1	1.6	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
Gd _N /Yb _N	1.8	3.0	2.0	1.2	1.8	1.8	1.2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8
La _N /Gd _N	0.8	1.0	1.0	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9

¹AP- wyłoki z jabłek; WS – łupiny orzecha włoskiego; SH – łuski słonecznika; HC – węgiel kamienny; AP20, WS20, SH – 20% udział biomasy; AP40, WS40, SH40 – 40% udział biomasy; AP60, WS60, SH60 – 60% udział biomasy; anomalia Ce: $Ce/Ce^* = Ce_N (La_N \times Pr_N) 0,5$; anomalia Eu: $Eu/Eu^* = Eu_N (Sm_N \times Gd_N) 0,5$

Znormalizowanie stężeń REY w popiołach do zawartości tych pierwiastków w górnej skorupie kontynentalnej (UCC) pozwoliło na pokazanie graficzne REE między różnymi typami popiołów. W celu przydatności popiołów jako potencjalnego surowca obliczono trzy wskaźniki frakcjonowania:

- LREY – L (typ lekki $La_N/Lu_N > 1$)
- MREY – M (typ średni $La_N/Sm_N < 1$ i $Gd_N/Lu_N > 1$)
- HREY – H (typ ciężki $La_N/Lu_N < 1$)

We wszystkich próbkach popiołów ze spalania biomasy nastąpiło znaczne zubożenie lub wzbogacenie LREE w porównaniu do HREE ($La_N/Yb_N = 1,0-2,0$). Próbki tych popiołów są umiarkowanie wzbogacone w MREE ($Gd_N/Yb_N = 1,8-3,0$; $La_N/Gd_N = 0,8-1,0$) (Tabela 5). Próbki popiołów z biomasy WS i SH sklasyfikowano jako typ H, a próbki popiołów biomasy AP jako L-M. Krytyczne REE (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er) stanowiły średnio 28,8% w popiołach z biomasy, 25,9% w popiołach węglowych i ok. 31% w popiołach ze współspalania biomasy z węglem kamiennym, niezależnie od rodzaju biomasy.

Obliczone wartości współczynnika perspektywicznego dla REY w popiołach ze biomasy rolno-spożywczej mieszczą się w zakresie 0,59 – 0,85 (Tabela 5). W próbkach popiołu ze współspalania biomasy rolno-spożywczej z węglem kamiennym w zależności od udziału biomasy obliczone wartości Coutl nie wykazują dużego zróżnicowania (0,80 – 0,85) (Tabela 5).

Stężenie PPT w biomacie drzewnej

W gospodarstwach domowych w Polsce i na świecie najczęściej wykorzystuje się drewno liściaste (grab, brzoza, dąb, olcha). Oczekuje się, że zużycie drewna wzrośnie w przyszłości ze względu na zwiększony popyt ze strony gospodarstw domowych.

Stężenie niektórych PTP (Cd, Cr, Cu, Ni i Zn) w popiele z biomasy drzewnej może być bardzo wysokie, dlatego istotne są badania dotyczące zawartości metali toksycznych

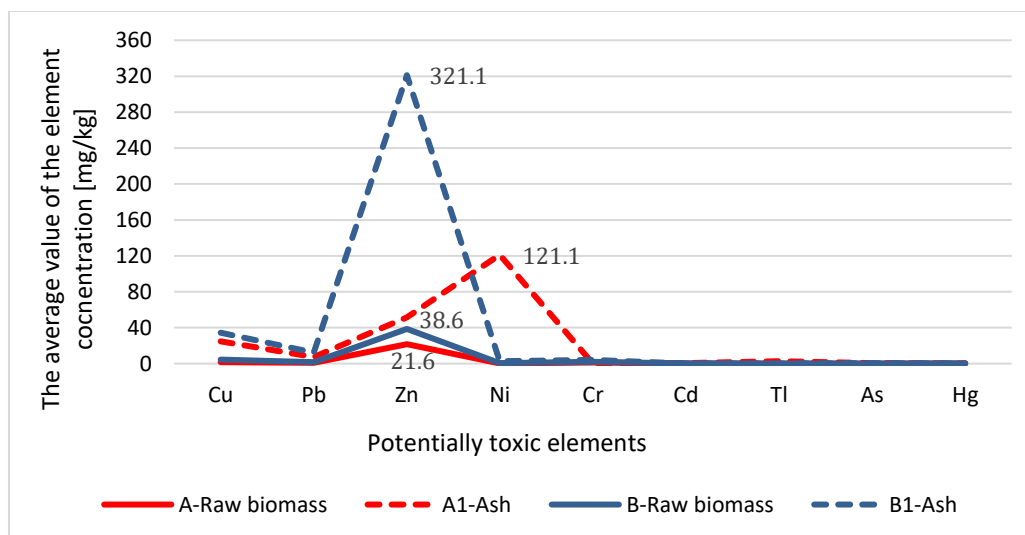
w popiołach ze spalania głównie w indywidualnych gospodarstwach domowych (Pastricakova, 2004).

Porównano dwa rodzaje drewna – brzoza i olcha, które pochodziły z terenów antropogenicznych (woj. małopolskie) i o obniżonej antropopresji (Narodowy Park „Bory Tucholskie”, woj. pomorskie). Figury 7 i 8 przedstawiają stężenia PPT (Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, Cd, Tl, As i Hg) w popiołach ze spalania brzozy i olchy ($400 \pm 15^\circ\text{C}$).

W świeżej brzozie dominującym pierwiastkiem jest Zn, którego stężenie jest wyższe niż w świeżej olsze. Wyższe stężenie Zn (98,2 mg/kg) oznaczono w świeżej brzozie z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” w porównaniu ze świeżą brzozą z woj. małopolskiego (Zn - 21,6 mg/kg) (Wykres 2). Popiół ze spalania brzozy z Narodowego Parku „Bory Tucholskie” wykazuje znacznie wyższe stężenie Zn (1384, 5 mg/kg) w porównaniu do popiołu z brzozy z woj. małopolskiego (Zn – 338,1 mg/kg) (Fig. 7 i 8)

Popiół ze spalania olchy pozyskanej z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” charakteryzuje się wyższym stężeniem Zn (321,1 mg/kg) i Cu (34,3 mg/kg). Wysokie stężenie Ni (121,1 mg/kg) oznaczono w popiele z olchy z woj. małopolskiego (Wykres 1).

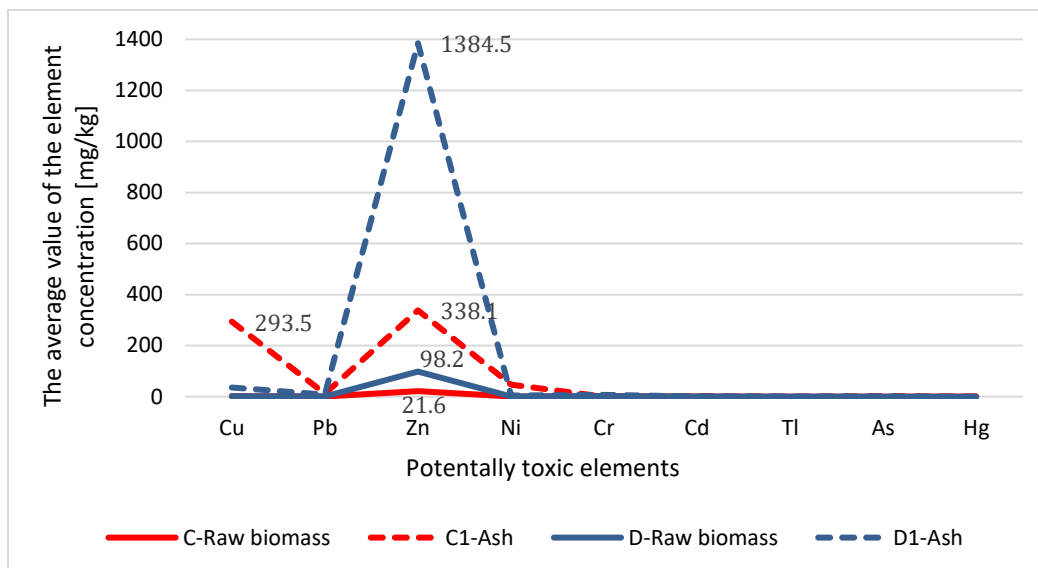
Wyższe stężenia Zn w olszy i brzozie z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” wiąże się z materią organiczną w glebie, która wykazuje dużą pojemność sorpcyjną tego pierwiastka i powoduje jego koncentrację w warstwach próchnicznych gleby.



Woj. małopolskie: A – olcha świeża; A1- popiół z olchy;

Park Narodowy „Bory tucholskie”: B – olcha świeża; B1 – popiół z olchy;

Fig.7. Średnie stężenie PPT w olsze świeżej i jej popiołach, w zależności od pochodzenia



Woj. małopolskie: C – brzoza świeża; C1- popiół z brzozy;
 Park Narodowy „Bory tucholskie”: D – brzoza świeża; D1 – popiół z brzozy;

Fig.8. Średnie stężenie PPT w brzozie świeżej i jej popiołach, w zależności od pochodzenia biomasy

Badania dotyczące emisji pochodzącej ze współspalania biomasy z węglem kamiennym obejmują głównie zanieczyszczenia organiczne (Li i in., 2017)

Obliczone wartości wskaźnika toksyczności BATI (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) dla Zn są ujemne w badanych popiołach ze spalania brzozy i popiołu z olchy pozyskanej z Parku Narodowego „Bory Tucholskie”, oraz popiołu z brzozy pochodzącej z woj. małopolskiego (Fig. 9). W przypadku Cd ujemne wartości BATI dotyczą popiołów z brzozy niezależnie od jej pochodzenia (Fig.9).



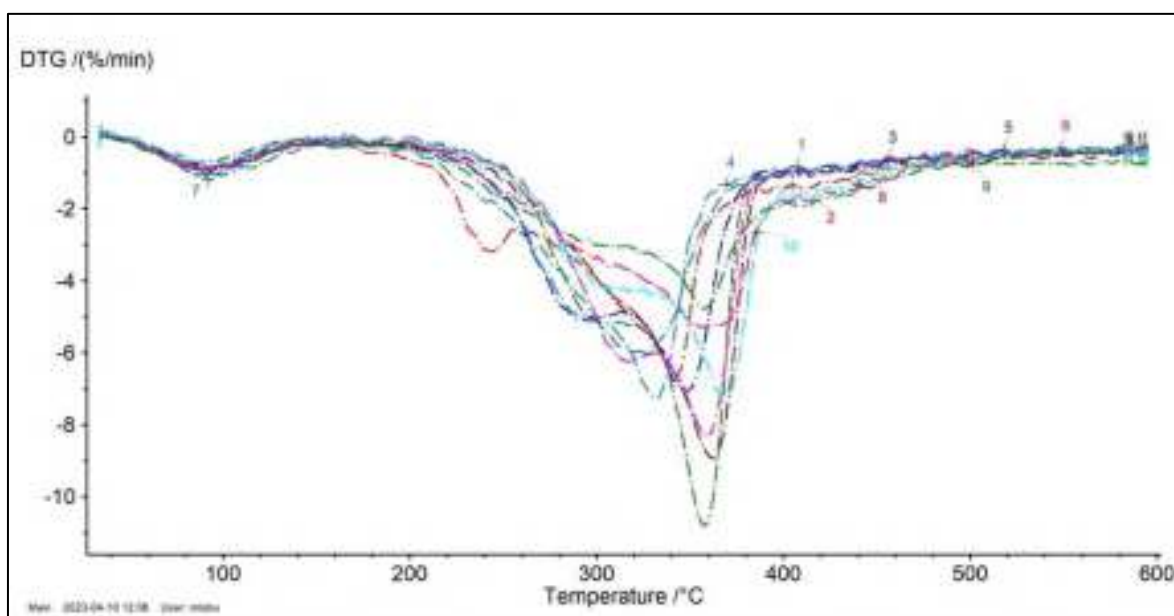
Woj. małopolskie: A1 – popiół z olchy; C1 – popiół z brzozy
 Park Narodowy „Bory tucholskie”: B1 – popiół z olchy; D1 – popiół z brzozy

Fig. 9. Wskaźnik toksyczności BATI popiołu z biomasy drzewne

Analiza termograwimetryczna biomasy drzewnej

W procesie pirolizy powstaje zazwyczaj węgiel drzewny (karbonizat, węgiel pirolityczny), gaz o dużym cieple spalania (gaz pirolityczny, w tym głównie metan i tlenek węgla), oraz frakcja wodna, w skład której wchodzi m.in. metanol, kwas octowy i smoła (Szechyńska-Hebda i Hebda, 2011).

W praktyce biomasa jest substancją złożoną z wielu składników, stąd interpretacja składu na podstawie krzywych DTG jest utrudniona. Krzywe DTG uzyskane dla badanych próbek w przedziale temperatur 35-600°C zestawiono na Fig.10.



Próbki: 1 – olcha; 8 – brzoza (woj. małopolskie); 9 – olcha; 10 – brzoza (Park Narodowy Bory Tucholskie”). Pozostałe próbki stanowią biomasę rolno-spożywczą – wyniki niepublikowane.

Fig.10. Krzywe DTG badanych próbek biomasy

Celuloza jako jeden z głównych składników biomasy roślinnej podczas pirolizy ulega złożonym reakcjom chemicznym, podczas których powstają niestabilne termodynamicznie produkty pośrednie. Piroliza w poszczególnych próbkach biomasy zachodzi w różnych temperaturach i często odbywa się dwustopniowo. W najniższej temperaturze rozpoczyna się rozkład próbki 2 (wytłoki z jabłek), natomiast rozkład próbki 1 (olcha) zachodzi w stosunkowo wysokich temperaturach. Analiza DC/TG wykazała mniejszą stabilność termiczną olchy pozyskanej z województwa małopolskiego w stosunku do olchy z Parku Narodowego “Bory Tucholskie”. Ocena stopnia pirolizy przez zmianę jej gęstości jest tylko globalnym spojrzeniem na cząstkę drewna.

Widma FTIR - dla temperatur 350°C następuje wydzielanie głównie tlenku i dwutlenku węgla. Uwalnianie CO₂ jest związane z krakingiem i przebudową grup karbonylowych i karboksylowych, natomiast CO uwalnia się w wyniku rozpadu wiązań C-O-C i C=O. Widoczne dla niektórych próbek drgania wiązań O-H i H-O-H (w zakresie, odpowiednio: 4000-3500 i 1900-1300 cm⁻¹) wskazują na rozpad wiązań w łańcuchu celulozowym oraz rozpad innych związków organicznych, co związane jest z wydzielaniem się wody. Widma uzyskane w temperaturze 650°C pokazują gazy wydzielające się w trakcie spalania karbonizatu, którego produktem jest CO₂, a intensywność jego wydzielania zależy od ilości węgla pirolitycznego pozostałego po procesie pirolizy.

Wymywalność zanieczyszczeń z eluatów wodnych popiołów z olchy i brzozy

Zmierzone wartości przewodności elektrolitycznej i odczynu (pH) zamieszczono w Tabeli 6.

Tabela 6. Ługowane zanieczyszczenia z wodnych zawiesin popiołu z biomasy drzewnej

Wymywalność	A1	B1	C1	D1	Wartości referencyjne (Rozporządzenie MŚ, MGMiŻŚ, 2014, 2019)
pH	9.98	10.27	6.70	10.52	6.5 – 9.0
C ₂₅ (mS/cm)	0.678	2.190	0.451	3.170	-
Jony (mg/L)					
Ca ²⁺	6.86	20.39	13.69	18.73	-
Mg ²⁺	6.59	60.68	8.74	80.30	-
Na ⁺	6.71	23.51	2.68	40.56	800.0
K ⁺	208.85	620.85	112.25	943.36	80.0
Cl ⁻	2.66	32.79	9.63	47.32	1000.0
SO ₄ ²⁻	26.48	1775.77	25.10	305.33	500.0
NO ₃ ⁻	3.36	29.15	1.48	31.64	30.0
PO ₄ ³⁻	5.67	20.61	40.24	19.62	-
Metale toksyczne (µg/L)					
Zn	1.6	1.8	3.3	2.5	2000.0
Cu	1.0	0.8	2.7	2.2	500.0
Ni	1.0	1.0	1.4	1.1	500.0

Woj. małopolskie: A1 – popiół z olchy; C1 – popiół z brzozy;

Park Narodowy „Bory Tucholskie”: B1 – popiół z olchy; D1 – popiół z brzozy;

Odczynem lekko kwaśnym (pH=6,70 mS/cm) charakteryzuje się wyciąg wodny z popiołu z brzozy (woj. małopolskie). Pozostałe wyciągi wodne popiołów są zasadowe i przekraczają wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do wód i gleb. (Tabela 6).

Stężenie jonów w badanych eluatach wodnych popiołów z brzozy i z olchy z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” można przedstawić wg następującej sekwencji:

próbka B1: SO₄²⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > Cl⁻ > NO₃⁻ > Na⁺ > PO₄³⁻ > Ca²⁺

próbka D1: K⁺ > SO₄²⁻ > Mg²⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > PO₄³⁻

natomiast w przypadku eluatów wodnych popiołów z olchy i brzozy pozyskanych z woj. małopolskiego, wartości oznaczonych jonów są znacznie niższe. Referencyjna zawartość jonów SO_4^{2-} została przekroczona w eluacie wodnym popiołu z olchy a dopuszczalne stężenia jonów K^+ zostały przekroczone we wszystkich badanych próbkach (Tabela 6). Spośród metali toksycznych w eluatach wodnych popiołów oznaczono tylko Zn, Cu i Ni w bardzo małych stężeniach.

Eluaty wodne popiołów z biomasy rolno-spożywczej są bardziej zróżnicowane pod względem wymywania głównych jonów a wyniki badań są fazie przygotowania publikacji.

6. Podsumowanie

Uziarnienie popiołów ze spalania biomasy rolno-spożywczej jest bardzo drobne, ponad 80% popiołów stanowią cząstki o wielkości od 0,1 μm do 50 μm .

Parametry biomasy z przemysłu rolno-spożywczego takie jak wysoka wilgotność (9,4 – 11,6) i niższa wartość opałowa mają wpływ na procesy spalania w warunkach niskotemperaturowych, i na skład chemiczny wytwarzanych popiołów. Te czynniki nie powinny jednak decydować o możliwości wykorzystania tych surowców biomasowych (np. pellety, granulki) w indywidualnych paleniskach domowych. Popioły ze spalania biomasy z przemysłu rolno-spożywczego różnią się pod względem składu pierwiastkowego i mineralnego. Powszechnie w popiołach z biomasy rolno-spożywczej występują: kwarc, kalcyt, arkanit, fairchildyt i archeryt.

Próbki surowej biomasy zawierają małe stężenia PPT w porównaniu do popiołów wytworzonych w różnych temperaturach spalania. Wyższe koncentracje As, Pb, Ni, Zn, Cu i Cr oznaczono w popiołach z wyłoków z jabłek wytworzonych w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$, podczas gdy wyższe stężenia Cd i Se obserwowano w tych samych popiołach wytworzonych w temperaturze $400 \pm 15^\circ\text{C}$. Pozostałe popioły ze spalania pelletu z wiśni, łupin orzecha włoskiego i łusek słonecznika w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ również są wzbogacone w PPT, co wynika z większej ilości bardzo drobnych cząstek popiołów, na których są zaadsorbowane metale toksyczne. Wartości wskaźników zanieczyszczenia (Cf) i obciążenia zanieczyszczeniami (PLI) wskazują na istotne zróżnicowanie wpływu spalania biomasy rolno-spożywczej na środowisko, w zależności od rodzaju surowca i temperatury procesu spalania. Na podstawie obliczonego stopnia zanieczyszczenia metalami toksycznymi (CD) wyłoki z jabłek spalane w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ wskazują na umiarkowane zanieczyszczenie (CD = 14,8), a pierwiastki odpowiedzialne za ten wynik to Pb (Cf=3,4), Cu (Cf=3,2), Zn (Cf=2,6) i Cd (Cf=2,2).

W próbkach surowej brzozy i olchy oraz w popiołach tych drzew stwierdzono wyższe stężenia Zn, Ni i Cu, przy czym koncentracje Zn i Cu są wyższe w popiołach z brzozy pozyskanej z Parku Narodowego „Bory Tucholskie”, natomiast Ni w popiele z olszy z woj. małopolskiego. Ze względu na ujemne wartości wskaźnika BATI obliczonego dla Zn i Cd w popiołach ze spalania brzozy z woj. małopolskiego i w popiołach ze spalania brzozy oraz olchy z Parku Narodowego „Bory Tucholskie”, te popioły nie powinny być wykorzystane w rolnictwie. Stężenie wymytych jonów siarczanowych i potasowych z eluatów wodnych popiołów olchy i brzozy nie spełnia kryteriów właściwych dla odpadów obojętnych. Może stanowić czynnik zanieczyszczający wody gruntowe i gleby. Zasadowe pH eluatów wodnych popiołów powoduje niskie stężenia takich pierwiastków jak Zn, Cu i Ni, oraz ogranicza ich migrację do środowiska. Analiza termiczna brzozy i olchy wykazała niższą stabilność olchy pozyskanej z woj. małopolskiego. Prawdopodobnie hemicelulozy są najmniej trwałym składnikiem badanego drewna.

Cechą charakterystyczną surowców biomasowych jest wysoka zawartość części lotnych, co w konsekwencji może powodować wyższą emisję zanieczyszczeń pyłowych do atmosfery.

Rodzaj biomasy rolno-spożywczej i jej udział w procesie spalania/współspalania z węglem kamiennym wpływa na zawartość REY w wytworzonych popiołach. Wydawać by się mogło, że to węgiel kamienny i zawartość w nim REY będzie determinowała udział tych pierwiastków w popiołach ze współspalania. Jednak udział krytycznych REY (Nd, Eu, Tb, Dy, Y i Er) w popiołach o udziale biomasy 20%, 40% i 60% jest nieznacznie wyższy (27,7% – 32,1%) niż w popiołach z ze spalania węgla kamiennego (25,9%). Przeprowadzone badania pozwoliły określić typy popiołów biomasy pod względem zawartości w nich REY (wytłoki z jabłek – typ L-M; pozostałe popioły reprezentują typ H) i obliczyć wartości współczynnika perspektywicznego REY dla popiołów ze spalania biomasy ($C_{outl}=0,85$ wytłoki z jabłek) i współspalanej z węglem kamiennym ($C_{outl}=0,80-0,85$). Te popioły można uznać za potencjalne do odzysku REY.

Uzyskane wyniki badań i zmienność składu chemicznego popiołów wytworzonych ze spalania biomasy drzewnej oraz rolno-spożywczej wskazują na potrzebę kontynuacji badań, ponieważ obecność niektórych PPT w popiołach nie zawsze będzie korzystna dla środowiska. Wyniki badań wskazują na konieczność precyzyjnego doboru biomasy i optymalizacji technologii spalania, szczególnie w kontekście współspalania z paliwami kopalnymi, oraz podkreślają wagę dalszych badań nad zarządzaniem popiołami w celu ochrony gleb i wód przed ich skażeniem. W kontekście praktycznym, wyniki wskazują, że pellet wiśniowy, łupiny

orzecha włoskiego i łuski słonecznika stanowią bezpieczne alternatywy dla spalania/współspalania z węglem, podczas gdy wykorzystanie wyłoków z jabłek wymaga implementacji zaawansowanych systemów kontroli emisji zanieczyszczeń oraz ścisłego monitoringu parametrów spalania. Ograniczeniem metodyki badawczej w zakresie zastosowanych indeksów geochemicznych jest jednak zależność od przyjętych wartości tła geochemicznego, które mogą różnić się regionalnie, oraz brak danych porównawczych dla popiołów z biomasy drzewnej i rolno-spożywczej, co utrudnia interpretację wyników. Pomimo tego, zastosowanie wskaźników Cf i PLI dostarcza kluczowych informacji dla projektowania zrównoważonych strategii energetycznych, uwzględniających zarówno efektywność energetyczną, jak i minimalizację presji na środowisko naturalne, szczególnie jeżeli dotyczyć to będzie indywidualnych palenisk domowych.

7. Literatura

Adamczyk, Z., Komorek, J., Lewandowska, M., Nowak, J., Białecka, B., Całusz-Moszek, J., Klupa, A. (2018). Ashes from bituminous coal burning in fluidized bed boilers as a potential source of rare earth elements. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 34(2), 21–36. <https://doi.org/10.24425/118652>

Adamczyk, A., Jakóbiak, J., Komorek, J., Lewandowska, M. Dystrybucja pierwiastków ziem rzadkich (REE) w procesie sekwencyjnego ługowania węgla z pokładu 404 KWK „Pniówek” (GZW), „Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji, Geochemia i Geologia Środowiska Terenów Uprzemysłowionych”, 17 (5) (2016), s. 21-36.

Álvarez-Mateos, P., Alés-Álvarez, F. J., & García-Martín, J. F. (2019). Phytoremediation of highly contaminated mining soils by *Jatropha curcas* L. and production of catalytic carbons from the generated biomass. *Journal of Environmental Management*, 231, 886-895. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.052>

Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R. J., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Bryers, R. W., Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 47-78. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00060-X)

Blissett, R. S., Smalley, N., & Rowson, N. A. (2014). An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel*, 119, 236–239. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.053>

Bogush, A. A., Stegemann, J. A., Williams, R., Wood, J. G. (2018). Element speciation in UK biomass power plant residues based on composition, mineralogy, micro-structure and leaching. *Fuel*, 211, 712–725.

Boonjob, W., Zevenhoven, M., Hupa, M., Ek, P., Ivaska, A., & Miró, M. (2013). Elucidation of associations of ash-forming matter in woody biomass residues using on-line chemical fractionation. *Fuel*, 107, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.016>

Böhler, L., Görtler, G., Krail, J., & Kozek, M. (2019). Carbon monoxide emission model for small-scale biomass combustion wooden pellets. *Applied Energy*, 124, 113668. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113668>

Calvo, A. I., Tarelho, L. A. C., Teixeira, E. R., Alves, C., Nunes, T., Duarte, M., Coz, E., Custodio, D., Castro, A., Artiñano, B., & Fraile, R. (2013). Particulate emissions from the co-combustion of forest biomass and sewage sludge in a bubbling fluidised bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 114, 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.021>

Całusz-Moszek, J., Białecka, B. (2013). Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 29(1), 67–80. <https://doi.org/10.2478/gospo-2013-0007>

Cappelletti, M., Funari, V., Gasparotto, G., Dinelli, E. (2021). Selenium in the environment. [In:] *Environmental Technologies to Treat Selenium Pollution* (1-60). DOI:10.2166/9781789061055_0003.

Chen, Q., Yang, R., Zhao, B., Li, Y., Wang, S., Wu, H., & Chen, C. (2014). Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. *Fuel*, 134, 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.092>

Cruz, G., Da Luz Pereira Rodrigues, A., Silva, D., Gomes, W.C. (2020). Physical-chemical characterization and thermal behavior of cassava harvest waste for application in thermochemical processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143, 3611–3622. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09330-6>

Cruz, N. C., Rodrigues, S. M., Carvalho, L., Duarte, A. C., Pereira, E., Römken, P. F. A. M., Tarelho, L.A.C. (2017). Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: Recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 14770–14778. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9013-6>

Czekała, W., Smurzyńska, A., Cieślik, M., Boniecki, P., Kozłowski, K. (2016) Biogas efficiency of selected fresh fruit covered by the Russian embargo. *Energy and Clean Technologies Conference Proceedings, SGEM 2016, VOL III:227–233*. doi:10.5593/sgem2016HB43

DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2023/2749 z dnia 11 grudnia 2023 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE w sprawie emisji przemysłowych, w odniesieniu do rzeźni oraz sektorów przetwórstwa produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego i/lub jadalnych produktów ubocznych

Dziennik Urzędowy UE (2023). Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/1791 z dnia 13 września 2023 r. w sprawie efektywności energetycznej oraz zmieniająca rozporządzenie (UE) 2023/955 (wersja przekształcona). L, 231/1.

Dziennik Ustaw (2025) poz. 303. Ustawa o mizne ustawy o biokomponentach i biopaliwach ciekłych oraz niektórych innych ustaw.

Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania

EMEP/EEA – European Environment Agency Report (2019). Air pollutant emission inventory guidebook.

European Commission (2020). A new Industrial Strategy for Europe. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, COM(2020) 102 Final; European Commission: Bruksela, Belgia.

European Environment Agency (2019). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019. Luxembourg. Publications Office of the European Union, 2019.

Fan, H., Li, F., Qianqian, G., & Guo, M. (2021). Effect of biomass ash on initial sintering and fusion characteristics of high melting coal ash. *Journal of The Energy Institute*, 94, 129–138. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2020.11.008>

Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M., & Wdowin, M. (2015). Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 9464–9474. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4111-9>

Gani, E. A., Mahidin, M. R., Sudhakar, K., Rosdi, S. M., & Husni, H. (2022). Biomass and wind energy as sources of renewable energy for a more sustainable environment in Indonesia: A review. *Archives of Environmental Protection*, 48(3), 57–69. <https://doi.org/10.24425/aep.2022.142690>

Gazalli, H., Malik, A.H., Jalal, H., Afshan, S. & Mir, A. (2013). Proximate Composition of Carrot Powder and Apple Pomace Powder. *Agricultural and Food Sciences*, 3, 1, pp. 25-28. ISSN: 2165-896X

Geng, C., Chen, J.-H., Wang, X., Yang, W., Yin, B., Liu, H.-J., & Bai, Z. (2013). Comparative study on the particle emission characteristics of biomass boiler with coal-fired industrial boiler. *Research of Environmental Sciences*, 26(6), 666–671. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20133273667>

Giudicianni, P., Pindozzi, S., Grottola, C. M., Stanzione, F., Faugno, S., Fagnano, M., Fiorentino, N., & Ragucci, R. (2017). Pyrolysis for exploitation of biomasses selected for soil phytoremediation: Characterization of gaseous and solid products. *Waste Management*, 61, 288–299.

Gope, M., Masto, R. E., Georg, J., Hoque, R. R., & Balachandran, S. (2017). Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008>

Gowman, A. C., Picard, M. C., Rodriguez-Arribes, A., Misra, M., Khalil, H., Timmanagari, M., & Mohanty, A. K. (2019). Physicochemical analysis of apple and grape pomaces. *BioResources*, 14(2), 3210–3230. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3210-3230>
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.031>

GUS – Główny Urząd Statystyczny (2021). Statistical yearbook of the Republic of Poland. Warsaw, Poland. ISSN 1506-0632

GUS – Główny Urząd Statystyczny (2023). Report: Final estimate of the main agricultural and horticultural crops in 2023. Warsaw

GUS – Główny Urząd Statystyczny. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej (2024), Warszawa

Håkanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14(8), 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)

Hammar, T., Stendahl, J., Sundberg, C., Holmström, H., & Hansson, P. A. (2019). Climate impact and energy efficiency of woody bioenergy systems from a landscape perspective. *Biomass and Bioenergy*, 120, 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.026>

Hansen, H. K., Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., & Villumsen, A. (2001). Speciation and mobility of cadmium in straw and wood combustion fly ash. *Chemosphere*, 45(1), 123–128

Jelonek, Z., Drobniak, A., Mastalerz, M., & Jelonek, I. (2021). Emissions during grilling with wood pellets and chips. *Atmospheric Environment: X*, 12, 100140. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100140>

Karan, K. K., Kumar, S., Masto, R. E., Agarwalla, H., & Bari, S. (2023). A Comparative Study of Critical Element Content in Coal, Lignite, Biomass, and Incineration Ash. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4678394>

Kebonye, N. M., Eze, P. N., & Akinyemi, F. O. (2017). Long term treated wastewater impact sand source identification of heavy metals in semi-arid soils of Central Botswana. *Geoderma Regional*, 10, 200–214. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2017.08.001>

Kelz, J., Brunner, T., & Obernberger, I. (2012). Emission factors and chemical characterisation of fine particulate emissions from modern and old residential biomass heating systems determined for typical load cycles. *Environmental Sciences Europe*, 24(1), 11. <https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-11>

Kleinhans, U., Wieland, C., Frandsen, F. J., & Spliethoff, H. (2018). Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, 65–168. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.02.001>

KOBiZE - Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami (2023). Emission factors of pollutants from fuel combustion for sources with a nominal thermal power of up to 5 MW, used for automatic calculation of emissions in reports to the National Database for 2022 and 2023, National Fund for Environmental Protection and Water Management, Warszawa

Król, K., Moroń, W., & Nowak-Woźny, D. (2022). Biomass and Coal Ash Sintering—Thermodynamic Equilibrium Modeling versus Pressure Drop Test and Mechanical Test. *Energies*, 16(1), 362. <https://doi.org/10.3390/en16010362>

Kubica, R., Szubel, M., Goryl, W., Mirowski, T., Filipowicz, M. 2022. Field testing of environmental performance of advanced local space heaters in reference to the EIG EMEP

emission factors. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* Vol.53, Part C 102737; <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102737>

Lee, D.-G., Lee, J.-H., Kim, G.-M., Jeong, J., Kim, S.-M., Jeon, C.-H. (2024). The Initial ash deposition formation in horizontal combustion reactor for blending torrefied biomass wood pellets and coals. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120198>

Li, S., Li, H., Li, W., Xu, M., Eddings, E.G., Ren, Q., Q. Lu, Q.(2017). Coal combustion emission and ash formation characteristics at high oxygen concentration in a 1 MW_{th} pilot-scale oxy-fuel circulating fluidized bed *Applied Energy*, 197 (2017), 203-21. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.028>

Malec M. (2023) ANALIZA IPE nr 2/2023 Energetyczne wykorzystanie biomasy - polski wkład w OZE, Instytut Polityki Energetycznej

Medina, G., Sáez del Bosque, I. F., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I., & Medina, C. (2017). Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 148, 467-476. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.048>

Ministry of Energy (2019). Executive Summary of Poland's National Energy and Climate Plan for the years 2021-2030 (NECP PL), Poland (online access 23.05.2023).

Mirowski, T., Mokrzycki, E., Ułisz-Bocheńczyk, A. (2018) Energetyczne wykorzystanie biomasy. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energii Polskiej Akademii Nauk (IGSMiE PAN), Krakow, 167

Młonka-Mędrala, A., Magdziarz, A., Gajek, M., Nowińska, K., Nowak, W. (2020). Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour. *Fuel* 261, 116261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116421>

Nahlik, A.M., Blocksom, K.A., Herlihy, A.T., Kentula, M.E., Magee, T.K. and Paulsen, S.G., 2019. Use of national-scale data to examine human-mediated additions of heavy metals to wetland soils of the US. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(S1), p.336. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7315-5>.

Naik, T. R., Kraus, R. N., Siddique, R. (2002). Demonstration of manufacturing technology for concrete and CLSM utilizing wood ash from Wisconsin. Wisconsin Department of Natural Resources (Madison, WI) for project #1-06 UWM report no. CBU-2002-30, Center for By-products Utilization, Department of Civil Engineering and Mechanics, University of Wisconsin-Milwaukee.

National Energy and Climate Plan 2021-2030. <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030> (dostęp online: 23.05.2024).

Niu, Y., Tan, H., Hui, S. (2016). Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 52, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003>

Nunes, L. J. R., Causer, T. P., & Ciolkosz, D. (2020). Biomass for energy: A review on supply chain management models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109658. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109658>

Obernberger, I., Biedermann, F., Widmann, W., Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. *Biomass and Bioenergy*, 12(3), 211–224. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(96\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(96)00051-7)

Odziejewicz, J. I., Wołejko, E., Wydro, U., Wasił, M., Jabłońska-Trypuć, A. (2022). Utilization of Ashes from Biomass Combustion. *Energies*, 15(24), 9653. <https://doi.org/10.3390/en15249653>

Olivas Ogaz, M. A. (2019). High temperature corrosion of low-alloyed and stainless steels: mechanistic study of chlorine-induced corrosion. https://research.chalmers.se/publication/509480/file/509480_Fulltext.pdf

Orecchio, S., Amorello, D., Barreca, S. (2016). Wood pellets for home heating can be considered environmentally friendly fuels? Heavy metals determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in their ashes and the health risk assessment for the operators. *Microchemical Journal* 127, 78-183. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.03.008>

Parzentny H., Róg L. (2017) Ocena wartości niektórych petrograficznych, fizyczno-chemicznych i geochemicznych wskaźników jakości węgla w serii paralicznej Górnosławskiego Zagłębia Węglowego oraz próba znalezienia współzależności pomiędzy nimi. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management Vol. 33 Issue 1*; 51–76. DOI 10.1515/gospo-2017-0004

Pastircakova, K. (2004). Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. *Energy Education Science and Technology*, 13(2), 97–104. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/284673352>

Paulauskas, R., Cao, W., Martí-Rosselló, T., Li, J., & Lue, L. (2020). Prediction of potassium compounds released from biomass during combustion. *Applied Energy*, 250, 1696–1705.

Pettersson, A., Åmand, L.-E., & Steenari, B.-M. (2008). Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part II: The mobility of metals during phosphorus extraction. *Biomass and Bioenergy*, 32(3), 236–244

PN-EN ISO 16948:2015-07 (2015). Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. ICS 75.160.40.

PN-EN ISO 16994:2016-10 (2016) Biomasa stała - Oznaczanie całkowitej zawartości siarki i chloru ICS 75.160.40 (Paliwa stałe)

PN-EN ISO 18122:2023-05 (2023) Biomasa stała - Oznaczanie zawartości popiołu ICS 27.190 (Technologie energooszczędne), 75.160.40 (Paliwa stałe)

PN-EN ISO 18125:2017-07 (2017) Biomasa stała - Oznaczanie wartości opałowej ICS 75.160.40 (Paliwa stałe)

PN-EN ISO 14911:2001 Jakość wody - Oznaczanie jonów Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} metodą chromatografii jonowej - Metoda dla wód i ścieków.

PN-EN ISO 8288:2002 Jakość wody - Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu - Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.

PN-EN 12457-1:2006 Charakteryzowanie odpadów - Badanie wymywalności - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Część 1: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg dla materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

PN-EN 12457-4:2006 Charakteryzowanie odpadów - Badanie wymywalności - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg dla materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).

PN-EN ISO 10304-1:2009 *Jakość wody - Oznaczanie rozpuszczonych anionów metodą chromatografii jonowej - Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.*

Postrzednik, S. (2014). Calorific value as a parameter of biomass energy usefulness. *Energetyka*, 10, 573–579.

Raport 2022-2023. Biomasa w Polsce. Polska Izba Przemysłu Drzewnego w Polsce. Wyd. Biomass Media Group

Rakshit, A., Sarkar, B. and Abhilash, P., 2018. Soil amendments for sustainability: Challenges and perspectives. CRC Press

Romero, E., Quirantes, M., & Nogales, R. (2017). Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel*, 208, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.133>

Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800).

Sala, K. (2017). Przemysłowe wykorzystanie biomasy w Polsce. Przegląd i bariery. *Prace Komisji Geografii Przemysłu Polskiego Towarzystwa Geograficznego*, 31(4), 148–156; <https://doi.org/10.24917/20801653.314.10>.

Seredin, V.V. , Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology* 94, pp. 67–93, DOI: 10.1016/j.coal.2011.11.001.

Singh, A. K., Masto, R. E., Hazra, B., Esterle, J., & Singh, P. K. (2020). Genesis and characteristics of coal and biomass ash. W A. K. Singh, R. E. Masto, B. Hazra, J. Esterle, & P. K. Singh (Red.), *Ash from coal and biomass combustion* (s. 15–36). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-56981-5_2

Smółka-Danielowska, D. (2013). Radioactive and rare-earth minerals in fly ashes produced in the process of hard coal combustion (Minerały promieniotwórcze i ziem rzadkich w popiołach wytworzonych w procesie spalania węgla kamiennego). Katowice: UŚ.

Smółka-Danielowska, D., & Jabłońska, M. (2022). Chemical and mineral composition of ashes from wood biomass combustion in domestic wood-fired furnaces. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, 5359–5372. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03506-9>

Steiner, D., Lanzerstorfer, C. (2024). Particulate emissions from biomass power plants: A practical review and measurement uncertainty issues. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 26(4), 1039–1048. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02645-6>

Striūgas, N., Vorotinskienė, L., Paulauskas, R., Navakas, R., Džiugys, A., Narbutas, L. (2017). Estimating the fuel moisture content to control the reciprocating grate furnace firing wet woody biomass. *Energy Conversion and Management*, 149, 937–949. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.014>

Szechyńska-Hebda, M. and Hebda, M., 2011. Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych. *Czasopismo Techniczne – Technical Transactions*, 6(108), pp.227–234.

Techera, R. J., Méndez, M., Iturmendi, F., Piqueras, C. M. (2024). A Clever Application of a Recycled Waste Solution for Levulinic Acid and Adsorbent Production from Apple Pomace Using a Hydrothermal Process. *Waste and Biomass Valorization*, 15(7), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12649-024-02459-7>

Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33, 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>

Trojanowski, R., & Fthenakis, V. (2019). Nanoparticle emissions from residential wood combustion: A critical literature review, characterization, and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103, 515–528.

- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72(2), 175–192. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTEIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2)
- U.S. Department of Agriculture (2020/2021). <http://www.worldagriculturalproduction.com> (dostęp: 10 września 2022).
- Uliasz-Bocheńczyk, A., Pawluk, A., & Pyzalski, M. (2016). Characteristics of ash from biomass combustion in fluidized bed boilers. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 32(3), 149–162. <https://doi.org/10.1515/gospo-2016-0029>
- Vamvuka, D., Loukeris, D., Stamou, E., Vlasidis, A., Sfakiotakis, S., Bandelis, G. (2020). Development and performance of a multi-fuel residential boiler burning agricultural residues. *Frontiers in Energy Research*, 8, 136. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00136>
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G. (2020). Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes. *Fuel*, 262, 116525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116525>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase – Mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Wang, G., Shen, L., & Sheng, C. (2021). Characterization of biomass ashes from power plants firing agricultural residues. *Energy & Fuels*, 26(1), 102–111. <https://doi.org/10.1021/ef201134m>
- Wei, J., & Wang, Y. (2021). Effects of biodiesels on the physicochemical properties and oxidative reactivity of diesel particulates: A review. *Science of the Total Environment*, 788, 147753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147753>
- Wei, J., Fan, C., Qiu, L., Qian, Y., Wang, C., Teng, Q., & Pan, M. (2020). Impact of methanol alternative fuel on oxidation reactivity of soot emissions from a modern CI engine. *Fuel*, 268, 117352. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117352>
- Werkelin, J., Skrifvars, B.-J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., & Hupa, M. (2009). Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel*, 89, 481–493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.005>
- Wilczyńska-Michalik, W., Gasek, R., Michalik, M., Dańko, J., & Plaskota, T. (2018). Mineralogy, chemical composition and leachability of ash from biomass combustion and biomass-coal co-combustion. *Mineralogia*, 49(1-4), 67–97. <https://doi.org/10.2478/mipo-2018-0008>
- Yang, K. D., Ye, X. J., Su, J., Su, H. F., Long, Y. E., Lv, X. Y., & Wen, Y. X. (2013). Response surface optimization of process parameters for reduction roasting of low-grade pyrolusite by bagasse. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(2), 548–555. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62498-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62498-X)
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J., Szczepanik, M. (2019). Influence of biomass incineration temperature on the content of selected heavy metals in the ash used for fertilizing purposes. *Applied Sciences*, 9(9), 1790. <https://doi.org/10.3390/app9091790>
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J., Gołębiowski, W., Szczepanik, M. (2018). Chemical characteristics of biomass ashes. *Energies*, 11(11), 2885. <https://doi.org/10.3390/en11112885>
- Zajemska, M., Urbańczyk, P., Poskart, A., Urbaniak, D., Radomiak, H., Musiał, D., Golański, G., Wyleciał, T. (2017). The impact of co-firing sunflower husk pellets with coal in a boiler on the chemical composition of flue gas. *E3S Web of Conferences*, 14, 02021. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171402021>

Zhang, W., Ren, D. (2023). Progress in the change of ash melting behavior and slagging characteristics of co-gasification of biomass and coal: A review. *Journal of The Energy Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101414>

Zhou, H., Zhou, B., Dong, K., Ding, J. Z., & Cen, K. F. (2013). Research on the slagging characteristics of easy to slagging coal in a pilot scale furnace. *Fuel*, 109, 608–615. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.044>

Zhu, Y., Su, H. Q., Qiu, T., Zhai, Y., Mikulčić, H., Wang, X., Zhang, L., Xie, J., Yang, T. (2023). Modelling of Fly Ash Viscous Deposition and Slagging Prediction of Biomass-Fired Boiler. *ŽDOI*. 10.29227/IM-2018-01-45

Żelazny, S., Świnder, H., Jarosiński, A., Białecka, B. (2020). The recovery of rare-earth metals from fly ash using alkali pre-treatment with sodium hydroxide. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 36(3), 127–144. <https://doi.org/10.24425/gsm.2020.133930>

Strony internetowe

[www.https://magazynbiomasa.pl/zrownowazona-biomasa-w-cieplownictwie-i-energetyce/](https://magazynbiomasa.pl/zrownowazona-biomasa-w-cieplownictwie-i-energetyce/) (dostęp 18.04.2025)



JOANNA ADAMCZYK¹, DANUTA SMÓLKA-DANIEŁOWSKA²,
ARKADIUSZ KRZĄTAŁA³, TOMASZ KRZYKAWSKI⁴

Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion

Introduction

Rare earth elements are very valuable in the modern economy because they are used in modern highly advanced technologies (Strzałkowska 2022). Of all REE, the most important are lanthanum (La), europium (Eu), erbium (Er) and neodymium (Nd) (Całusz-Moszek and Bialecka 2013). The growing demand as well as the situation on the economic market result in the search for alternative sources of REE. The European Union has launched a new strategy to diversify access to rare earth materials used for electronics and consumer goods. Moreover, the new European Union's strategy assumes the obtaining of critical raw materials by recycling or reprocessing waste (European Commission 2020).

✉ Corresponding Author: Danuta Smółka-Danielowska; e-mail: danuta.smolka-danielowska@us.edu.pl

¹ University of Silesia, Katowice, Poland; e-mail: joanna.adamczyk@us.edu.pl

² University of Silesia, Katowice, Poland; ORCID iD: 0000-0002-7173-2546;

e-mail: danuta.smolka-danielowska@us.edu.pl

³ University of Silesia, Katowice, Poland; e-mail: arkadiusz.krzatala@us.edu.pl

⁴ University of Silesia, Katowice, Poland; e-mail: toasz.krzykawski@us.edu.pl



© 2023. The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-ShareAlike International License (CC BY-SA 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>), which permits use, distribution, and reproduction in any medium, provided that the Article is properly cited.

Fly ash is characterized by a very fine grain size and a well-developed development area, which increases the concentration of trace elements, including REY. Fly ash constitutes approx. 70–85% of the total mass of furnace waste (Smolka-Danielowska 2013) and the commercial power industry produces almost twenty million tons of it annually (GUS 2021). Research on the content of REE in fly ash has been conducted by various authors around the world (Franus et al. 2015; Zhou et al. 2016; Dai and Filkeman 2018; Smith et al. 2019; Huang et al. 2020; Rybak and Rybak 2021; Hower et al. 2021; Strzalkowska 2022). Fly ash from the combustion of hard coal and lignite seems to be a prospective source of secondary REE. It is estimated that the world's hard-coal fly ash contains an average of 404 mg/kg REE (Ketris and Yudovich 2009). Strzalkowska (2022) determined the REE content in the range of 356–2721 mg/kg in hard-coal ashes in Poland, in the magnetic fraction of ashes from 187 mg/kg to 208 mg/kg, and in the ash fraction $< 45 \mu\text{m}$, the REE concentration range is 266–314 mg/kg. Franus et al. (2015) determined REE in ashes from the co-combustion of hard coal and biomass in the range of 379–394 mg/kg. The content of REE in fly ashes varies depending on the type of furnace and the efficiency of fume dedusting, the quantity and quality of used hard coal. Ashes from hard coal combustion in conventional furnaces contain REY in the range of 301.3–389.6 mg/kg, and in fluidized bed furnaces, in the range of 146.94–266.9 mg/kg (Smolka-Danielowska 2013; Adamczyk et al. 2018). The content of Y in fly ashes from hard-coal combustion ranges from 2.8 mg/kg to 233 mg/kg (Wdowin and Franus 2014; Adamczyk et al. 2018; Choudhary et al. 2022; Fu et al. 2022).

Jerzak et al. (Jerzak et al. 2021) found that the efficiency of retention of trace elements in ashes is influenced by the diameter of coal particles ($< 600 \mu\text{m}$), and the size distributions of these particles are unimodal. The distribution and abundance of REE in hard coal vary regionally, e.g. in Chinese hard coal, the content of these elements is almost twice as high as the average world level (Ramakrishna et al. 2018).

Vassilev and Vassileva (Vassilev and Vassileva 2020) in ashes from sunflower husk and walnut shells determined the REE content at 5.95 mg/kg and 41.68 mg/kg (of which yttrium – 0.29 mg/kg), respectively. Sunflower husk pellets are often used in coal-fired power plants due to their high calorific value (21 MJ/kg), relatively low chlorine content and resistance to biodegradation (high lignin content – 34.17 wt.%) (Piwo 2014; Kalużyński et al. 2017; Zajemska et al. 2017). Walnut shells are a potential source of biomass as they make up almost 40% of the total weight of the fruit (Jahanban-Esfahlan et al. 2020). The world production of walnuts in the shell is, according to various authors, from 2 mln tons to 3.7 mln tons per year (Queirós et al. 2020; Miladinović et al. 2020). The waste weight of apple pomace ranges from 10% to 25% of the processed raw material. In Poland, apple pomace is largely processed into cattle feed or used in the production of alcohol (Masiarz et al. 2019).

Geochemically REE can be divided into three fractions, which include light – LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm), medium – MREE (Eu, Gd, Tb, Dy, and Y), and heavy – HREE (Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) (Blissett et al. 2014). The classification is very useful for the description of REY in coal and its ashes. Seredin (Seredin 2010) developed the REY classification, which takes into account current market trends and a demand forecast for the coming years. This

classification is more useful for industry requirements. From REE, he distinguished critical elements (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er), non-critical elements (La, Pr, Sm, Gd), and excessive elements (Ce, Ho, Tm, Yb and Lu). The ashes should contain as many critical REY as possible because they can then constitute the raw material most suitable for the recovery of critical raw materials. For this purpose, the prospective coefficient (Coutl) is also calculated as the ratio of the critical REY to the total amount of excessive REY in the hard-coal ash, according to the following equation (1) (Serdedin and Dai 2012).

$$C_{outl} = \frac{(Nd + Eu + Tb + Dy + Er + Y) / \sum REY}{(Ce + Ho + Tm + Yb + Lu) / \sum REY} \quad (1)$$

- ↳ Coutl – prospective coefficient,
 $\sum REY_{critical}$ – Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er,
 $\sum REY_{excessive}$ – Ce, Ho, Tm, Yb, Lu

The higher the ratio, the more the material can be considered as having potential for REE recovery.

The objective of the study is to determine the concentration and geochemical fractions of REE in ashes from the combustion/co-combustion of biomass from the agri-food industry and hard coal (share of biomass in the co-combustion process: 20%, 40% and 60%). Biomass, which constitutes a large group of waste in the production of apple products, walnuts and sunflower seeds, was selected for analysis. The objective was to determine the chemical composition of the ash particles to identify the source of REE, U and Th in the ashes. It can be hypothesized that ashes from the co-combustion of agri-food biomass and hard coal can be a potential raw material for REE recovery, regardless of the type and share of biomass in the combustion process. Recycling is a very important source of many critical materials, including REE from landfills and CHP ashes. It constitutes a promising method to reduce the harmful effects of the extraction of REE on the environment.

1. Research materials and methods

The research material consisted of three types of biomass and hard coal, which were fired at a temperature of 850°C. The biomass samples were dried at 80°C and then ground using the SM 300 cutting mill to a fraction of 250 µm. Hard-coal samples were ground in a porcelain mortar to a dusty fraction. Samples of biomass and hard coal were placed in a silite laboratory furnace, which is equipped with a fume discharge pipe. The total ash was obtained in the firing process, which was subjected to further analyses. Biomass samples came from the Polish agri-food industry (apple pomace, walnut shells and sunflower husks). The hard coal comes from the Upper Silesian Coal Basin (USCB) (Polish Mining Group).

In total, nine samples of biomass ash, two samples of hard coal ash and eighteen samples of ashes from the co-combustion of biomass (20%, 40%, and 60% share) and hard coal were analyzed. The designations of the test samples are presented in Table 1.

Table 1. Symbols of ash samples for analysis

Tabela 1. Symbole próbek popiołów do analizy

Sample symbol	Sample type	Sample symbol	Sample type
AP	Apple pomace ash	AP20	Ash from co-combustion of apple pomace (20%, 40%, and 60%) and hard coal
		AP40	
		AP60	
WS	Walnut-shell ash	WS20	Ash from co-combustion of walnut shell (20%, 40%, and 60%) and hard coal
		WS40	
		WS60	
SH	Sunflower-husk ash	SH20	Ash from co-combustion of sunflower husk (20%, 40%, and 60%) and hard coal
HC	Hard coal	SH40	
		SH60	

Analyses of REY, U, and Th concentrations were performed using the ICP-MS method in Vancouver, Canada (Bureau Veritas Mineral Laboratories) using the certified reference material: STD OREAS45E_IG and STD OREAS501D.

The morphology and chemical composition of the ash particles containing REY, U, and Th were determined using a Quanta 250 and Phenom XL environmental scanning electron microscope, equipped with an EDS (Thermo Fisher Scientific) X-ray microanalyzer (Institute Natural Sciences, Sosnowiec, Poland). The preparations were prepared in the form of polished specimens.

The mineral composition of ashes from biomass and hard-coal combustion/co-combustion was determined by the X-ray diffraction method (XRD), using a PANalytical X-ray diffractometer, MPD X'PERT PRO PW3040/60 (Faculty of Natural Sciences, Sosnowiec, Poland). The estimated percentage content of ingredients in the ash was determined by the Rietveld method.

The analysis of the ash grain composition was performed using the Analysette 22 MicroTec analyzer, which operates with a measurement range of 0.01–2000 µm (Faculty of Natural Sciences, Sosnowiec, Poland).

2. Results and discussion

2.1. REY, U, and Th content

The granulometric analysis of ashes from biomass firing showed that particles with a diameter of up to 100 μm predominate, in the amount of about 81% (AP), 82% (WS) and 84% (SH). In the ashes from the co-firing of biomass (60%) with hard coal, the share of particles with a diameter of up to 100 μm is the highest and amounts to 75–77%, and in the remaining samples, it is in the range of 70–72%.

Table 2 shows the values of REY concentrations in ashes from combustion/co-combustion of biomass and hard coal.

The share of critical REE in the samples of ashes from WS biomass (1.3 mg/kg) and SH biomass (1 mg/kg) is at a similar level, while a higher concentration of these elements was determined in the ash sample from AP biomass (38.7 mg/kg) (Table 2). Converted into the percentage of critical REE in the tested biomass ashes, their content is in the range of 29.4–32%. Higher concentrations of U (3.8 mg/kg) and Th (8.8 mg/kg) were determined in AP biomass ashes. In the remaining samples of WS and SH biomass ashes, U (0.1 mg/kg) and Th (0.2–0.3 mg/kg) values are low.

In the hard coal ash, the average REY content is 175 mg/kg, including the critical REY–45.3 mg/kg, which is 25.9%. The average concentration of U and Th is 6 mg/kg and 14 mg/kg, respectively. Żelazny et al. (2020) determined the average content of selected REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) in Polish hard coal in the range from 45.3 mg/kg to 56.1 mg/kg. In hard coal from the USCB, the uranium content ranges from 0.1 mg/kg to 8.5 mg/kg, and thorium from 0.1–14.9 mg/kg. According to Ketris and Yudovich (Ketris and Yudovich 2009), the content of U in the world's coals is 1.9 mg/kg and the content of Th is 3.3 mg/kg.

In the samples of AP60 and SH60 ashes, a significant decrease in the REY content (73.5 mg/kg and 91 mg/kg) was observed, compared to the ashes in which the biomass constituted 20% and 40%. Such a correlation was not found in the samples of WS60 ashes, because the average concentration of REY was determined at a similar level as in the WS20 ash sample (153.8 mg/kg and 145.2 mg/kg), and lower in the WS40 sample (109.4 mg/kg) (Table 2).

The calculated coefficient of variation in the range of 0–20% and 20–40% for rare earth elements and yttrium indicate a small and medium variation in the chemical composition of ashes from the combustion/co-combustion of biomass (Table 2).

Figure 1 shows the concentrations of LREE, HREE and MREE in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion. All ashes from biomass combustion mainly contain LREE; however, a higher concentration was determined in apple pomace ash (AP – 96.5 mg/kg), and much lower was found in the remaining biomass ash (SH – 3 mg/kg and WS – 4.1 mg/kg). Hard-coal ash is enriched in LREE and MREE, as is ash from AP biomass

Table 2. Content of (mg/kg) REY, U, and Th in ashes from combustion/co-combustion of biomass and hard coal

Tabela 2. Zawartość (mg/kg) REY, U i Th w popiołach ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego

REY	Sample												
	AP	WS	SH	HC	AP20	AP40	AP60	WS20	WS40	WS60	SH20	SH40	SH60
Y	13.8	0.5	0.4	18.8	21.0	17.4	8.0	17.4	12.2	15.6	20.8	16.8	10.2
SD	5.25	0.02	0.02	4.77	5.32	4.66	6.21	4.55	4.05	4.21	6.38	4.12	4.33
VC	20	3	3	18	18	16	21	17	16	18	23	18	17
La	21.8	0.9	0.7	34.4	35.7	28.8	13.7	28.4	19.8	27.3	35.3	27.9	17.0
SD	8.23	0.02	0.05	10.12	9.18	7.55	6.28	8.82	7.12	9.16	12.15	10.62	8.12
CV	28	2	4	31	29	27	22	23	25	23	28	25	22
Ce	45.38	2.03	1.5	73.0	68.51	57.52	27.90	56.60	40.19	54.60	68.62	56.32	34.13
SD	18.12	0.12	0.14	16.12	21.31	17.12	11.34	16.23	15.28	14.32	19.77	12.88	17.03
CV	21	2	2	22	26	22	18	22	20	21	22	19	23
Pr	5.2	0.2	0.1	8.3	8.1	6.6	3.1	6.7	6.6	6.3	8.0	6.5	3.9
SD	1.88	0	0	2.12	1.67	1.93	1.66	1.73	1.88	1.73	1.69	1.55	1.42
CV	17	2	2	10	8	8	9	10	10	18	16	18	20
Nd	20.1	0.8	0.6	18.7	31.7	25.7	12.1	26.0	17.7	24.1	31.0	25.2	14.8
SD	8.82	0.08	0.06	7.81	10.12	10.56	9.43	11.52	8.29	10.77	11.23	9.16	7.56
CV	24	2	2	20	26	27	23	20	18	21	25	20	16
Sm	4.0	0.2	0.1	5.7	6.2	5.2	2.4	5.1	3.5	4.9	6.2	5.0	3.0
SD	1.12	0	0	1.05	1.11	1.32	0.19	1.33	0.23	1.23	1.61	1.25	0.54
CV	20	2	2	4	11	12	4	18	5	7	21	8	4
Eu	0.9	0.06	0.04	1.2	1.3	1.1	0.5	1.1	0.8	1.0	1.3	1.1	0.8
SD	0.33	0	0	0.29	0.32	0.88	0.14	0.83	0.25	0.89	1.31	0.99	1.18
CV	8	2	2	2	4	10	12	9	8	7	21	10	17
Gd	3.4	0.06	0.06	4.7	5.2	4.4	2.0	4.4	3.0	4.1	5.3	4.2	2.5
SD	2.06	0	0	2.37	2.44	2.12	1.89	2.05	2.27	2.33	2.65	2.11	1.84
CV	21	2	2	21	22	18	16	17	20	21	24	18	17
Th	0.05	0.05	0.03	0.5	0.7	0.6	0.3	0.6	0.4	0.5	0.7	0.6	0.3
SD	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0	0.04	0.02	0.05	0.06	0.04	0.02

REY	Sample												
	AP	WS	SH	HC	AP20	AP40	AP60	WS20	WS40	WS60	SH20	SH40	SH60
CV	2	2	2	4	4	12	4	8	10	14	18	12	11
Dy	2.6	0.03	0.03	4.0	4.0	3.3	1.6	3.4	2.3	3.0	3.9	3.2	2.0
SD	1.1	0	0	0.93	0.91	0.88	1.03	0.89	0.77	0.98	1.11	1.06	0.98
CV	16	1	1	15	17	21	18	18	21	17	23	18	16
Ho	0.5	0.03	0.03	0.8	0.7	0.6	0.3	0.6	0.4	0.6	0.7	0.6	0.4
SD	0.02	0	0	0.08	0.09	0.06	0.01	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.03
CV	4	0	0	4	4	2	4	7	4	4	6	6	6
Er	1.3	0.06	0.04	2.1	2.0	1.7	0.8	1.7	1.2	1.5	2.0	1.6	1.0
SD	0.71	0	0	0.88	0.81	0.84	0.56	0.85	0.72	0.82	0.96	0.78	0.55
CV	21	12	10	22	20	20	16	21	20	18	22	16	19
Tm	0.2	0.05	0.03	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1
SD	0.15	0	0	0.17	0.27	0.14	0.11	0.25	0.11	0.13	0.22	0.14	0.16
CV	24	4	4	28	27	22	20	27	18	24	33	25	21
Yb	1.1	0.06	0.03	2.2	1.7	1.4	0.7	1.4	1.0	1.3	1.7	1.4	0.8
SD	0.55	0	0	0.62	0.49	0.46	0.44	0.58	0.36	0.44	0.51	0.41	0.33
CV	22	2	2	20	18	16	18	18	21	20	22	18	17
Lu	0.2	0.03	0.03	0.3	0.2	0.2	0.03	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
SD	0.08	0	0	0.09	0.09	0.08	0	0.08	0.06	0.09	0.19	0.16	0.09
CV	22	4	4	6	8	8	4	21	22	22	26	20	24
U	3.8	0.1	0.1	6.0	6.0	4.8	2.2	5.0	3.4	4.6	5.9	4.8	2.9
Th	8.8	0.3	0.2	14.0	14.8	11.8	5.7	12.1	8.3	11.1	14.7	11.6	7.1
REY	120.3	4.93	3.55	175.0	187.3	154.7	73.53	153.8	109.4	145.2	186.0	150.8	91.0
LREE	96.5	4.1	3.0	140.1	139.2	123.8	59.2	122.8	87.8	117.2	149.1	120.9	72.8
MREE	20.7	0.6	0.4	29.2	32.2	26.8	12.4	26.9	18.7	24.2	32.0	25.9	15.8
HREE	3.3	0.23	1.15	5.7	15.9	4.1	1.93	4.1	2.9	3.8	4.9	4.9	2.4
Coult	0.82	0.656	0.679	0.59	0.85	0.84	0.802	0.802	0.83	0.80	0.83	0.832	0.82
LaN/YbN	1.4	1.0	2.0	1.1	1.6	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
GdN/YbN	1.8	3.0	2.0	1.2	1.8	1.8	1.2	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8
LaN/GdN	0.8	1.0	1.0	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9

SD – standard deviation; CV – coefficient of variation.

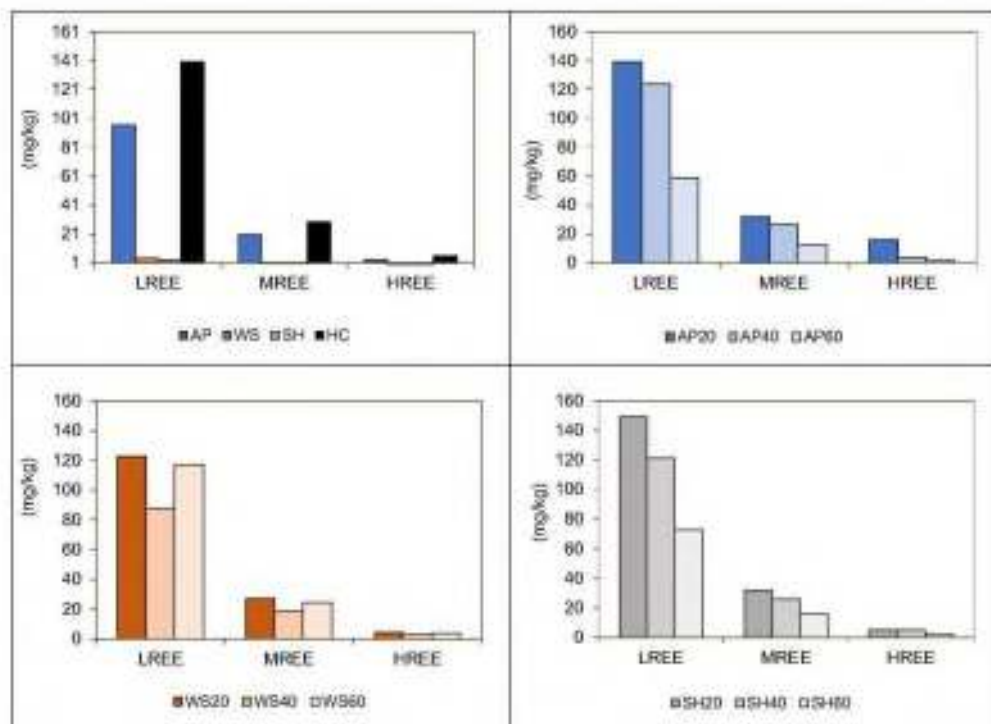


Fig. 1. Content of (mg/kg) LREE, MREE, and HREE in samples of ashes from combustion/co-combustion of biomass and hard coal

Rys. 1. Zawartość (mg/kg) LREE, MREE i HREE w próbkach popiołów ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego

(Figure 1). The HREE content in the tested samples is low, amounting to 5.7 mg/kg in the HC ash sample and 3.3 mg/kg in the AP ash sample.

The samples of WS (50.5%) ashes were found to have higher excessive values compared to the remaining ashes from the biomass AP and SH (Figure 2). In the samples of WS20 and WS60 ashes, the average content of critical REE was 49.8 mg/kg and 45.5 mg/kg, respectively, and non-critical was 44.6 mg/kg and 42.6 mg/kg, respectively, which is at a similar level (Figure 2). A lower content of these elements was determined in the WS40 ash sample (critical 34.2 mg/kg and non-critical 32.9 mg/kg) (Figure 2). Higher excessive REE values were found in the samples of WS20, WS40 and WS60 ashes compared to the remaining ashes from the co-combustion of HC with AP and HC with SH. The share of critical REE (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, and Er) in the hard-coal ash samples is 25.9%. In the samples of ashes from biomass and hard coal co-combustion, the content of critical REE is on the average level of approx. 31%. In the samples of ashes from biomass, the content of critical REE is on the average level of approx. 28.8%. According to Rybak and Rybak (Rybak and Rybak

2021), fly ash from hard-coal combustion contains a higher fraction of critical REE (> 30%) in comparison to the total concentration of REE.

Hard coals are characterized by a high variability in the concentration of rare earth elements, because REE is bound to both the organic and mineral matter of coal. The REY content determined in the tested hard coal is 175.0 mg/kg. Enrichment of ashes from the co-combustion of biomass with REY may result from the presence of glass aluminosilicate and the organic substances in them (Fu et al. 2022). Its content in ashes can vary from 0.01 to 35.6% (Mattigod 2003; Eskenazy and Stefanova 2007; Anshits et al. 2010). An important role may be played by gas reactions on the surface of ash particles. The current state of research does not allow for an unequivocal solution to this problem.

The concentration of U and Th in the samples of ashes from the co-combustion of HC and AP as well as HC and SH decreases with the greater share of biomass in the combustion process, except for WS20 and WS60 ashes (Table 2).

The calculated values of the prospective factor for REY for the ash from firing walnut shells (Coutl = 0.66) and sunflower husks (Coutl = 0.69) are similar. A higher Coutl coefficient (0.82) was calculated in apple pomace ash (Table 2). In the samples of ashes from the co-combustion of hard coal and biomass, the calculated values of Coutl do not vary much

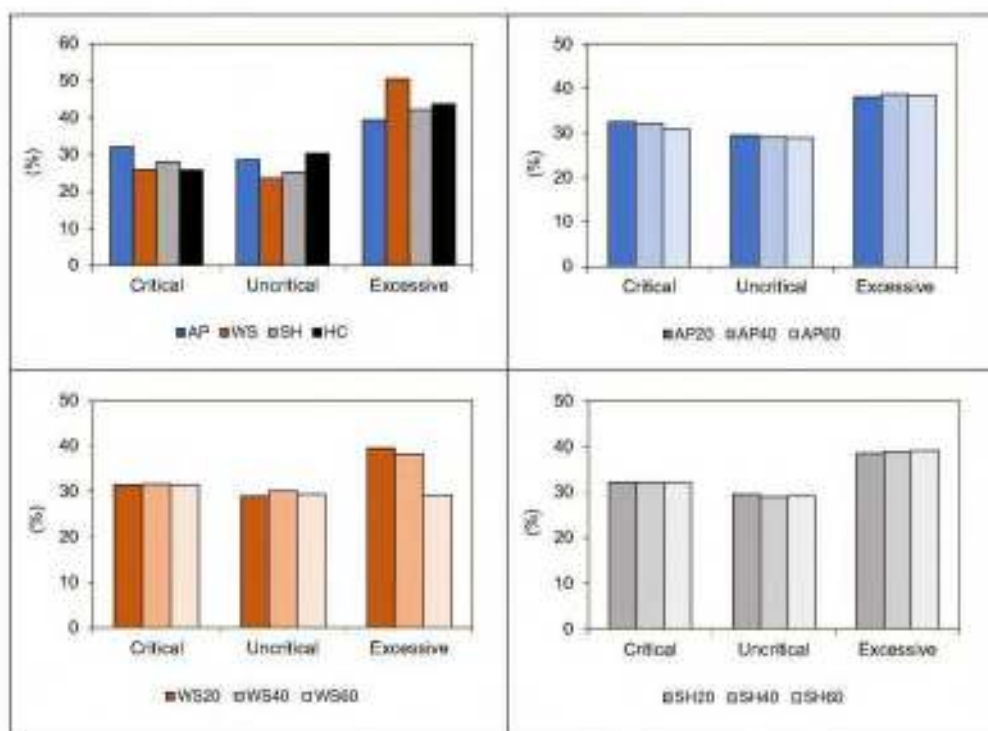


Fig. 2. Content of (mg/kg) REY in the tested ash samples due to the perspective criterion

Rys. 2. Zawartość (mg/kg) REY w badanych próbkach popiołów ze względu na kryterium perspektywiczne

and are within the range of 0.80–0.85 (Table 2). Ashes from AP biomass and ashes from the co-combustion of biomass and hard coal should be considered as potentially promising REY raw materials.

Table 3 presents Pearson's coefficients ($r = 0.00$ – 0.10 insignificant correlation; $r = 0.10$ – -0.39 weak correlation; $r = 0.40$ – 0.69 moderate correlation; $r = 0.70$ – 0.89 strong correlation; $r = 0.90$ – 1.00 very strong correlation) (Schober et al. 2018) determining the linear correlation between $\Sigma U + Th$ and the content of LREE, HREE. In addition, Table 3 contains the calculated Pearson coefficients between the Y content and the concentration of MREE and critical REE.

Table 3. Pearson's correlation coefficients determine the linear correlations between the concentration of $\Sigma U + Th$ and REE ($n = 6$), and between the content of Y and REE ($n = 8$).

Tabela 3. Współczynniki korelacji Pearsona określające liniowe zależności pomiędzy koncentracją $\Sigma U + Th$ a REE ($n = 6$) oraz pomiędzy zawartością Y i REE ($n = 8$)

Sample	$\Sigma U + Th$			Y			
	LREE	HREE	Critical REE	LREE	MREE	HREE	Critical REE
AP	0.68	0.85	0.91	0.94	0.89	0.79	0.93
WS	0.96	0.975	0.95	0.69	0.62	0.97	0.78
SH	0.93	0.33	0.74	0.79	0.51	0.88	0.95
AP20	0.97	0.98	0.94	0.94	0.99	0.74	0.98
AP40	0.96	0.95	0.91	0.86	0.87	0.73	0.98
AP60	0.41	0.83	0.95	0.97	0.85	0.77	0.96
WS20	0.94	0.94	0.97	0.96	0.73	0.69	0.93
WS40	0.98	0.85	0.94	0.91	0.94	0.77	0.87
WS60	0.76	0.51	0.37	0.83	0.85	0.80	0.79
SH20	0.69	0.87	0.95	0.94	0.98	0.57	0.93
SH40	0.54	0.74	0.98	0.87	0.98	0.79	0.94
SH60	0.35	0.96	0.97	0.89	0.95	0.62	0.93

The tested ash samples from WS biomass combustion are characterized by a very strong and strong linear correlation between $\Sigma U + Th$ and the content of LREE, HREE, and critical REE. In the case of ash from AP biomass, a moderate correlation was found between $\Sigma U + Th$ and LREE content. A sample of SH biomass ash is characterized by a poor linear correlation between $\Sigma U + Th$ and the HREE content (Table 3). In all samples of biomass ashes, a strong and very strong correlation was found between Y and the content of HREE and critical REE.

A weak correlation between $\Sigma U + Th$ and the content of critical REE was found in the ashes of the WS60 sample ($r = 0.37$), while between $\Sigma U + Th$ and the content of HREE, the Pearson's coefficient is $r = 0.51$ (Table 3). In the remaining samples of ashes from biomass and hard-coal co-firing, the linear correlation between $\Sigma U + Th$ and the HREE content is strong and very strong. The strong correlation between Y and MREE concentration suggests that it is primarily the dysprosium and gadolinium content that influences the value of the "r" coefficient.

The concentration of REE in the samples of ashes from biomass and hard-coal combustion/co-combustion was normalized to the content of REE in the upper continental crust (UCC) in order to show the distribution pattern of individual REE in the tested ashes (Figure 3 and 4). Normalization and comparative parameters facilitate the graphical comparison of REE patterns between different types of ashes. To evaluate the suitability of the tested ashes as a potential REY raw material, three distribution schemes were adopted: LREY-L type (light type $La_N/Lu_N > 1$), enriched with MREY-M type (medium type $La_N/Sm_N < 1$ and $Gd_N/Lu_N > 1$), and enriched with HREY-H type (heavy type $La_N/Lu_N < 1$) (Seredin and Dai 2012). The calculated ratios of La_N/Yb_N , La_N/Gd_N and Gd_N/Yb_N are represented as functions of LREE to HREE, LREE to MREE and MREE to HREE, respectively. Ce and Eu anomalies were defined as $Ce/Ce^* = Ce_N/(La_N \times Pr_N)^{0.5}$ and $Eu/Eu^* = Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$.

Significant depletion or enrichment in LREE compared to HREE ($La_N/Yb_N = 1.0-2.0$) was found in all samples of ashes from biomass firing. Samples of these ashes are also characterized by a moderate MREE enrichment ($Gd_N/Yb_N = 1.8-3.0$; $La_N/Gd_N = 0.8-0.1.0$). Samples of biomass ash from WS and SH should be classified as type H, and biomass ash

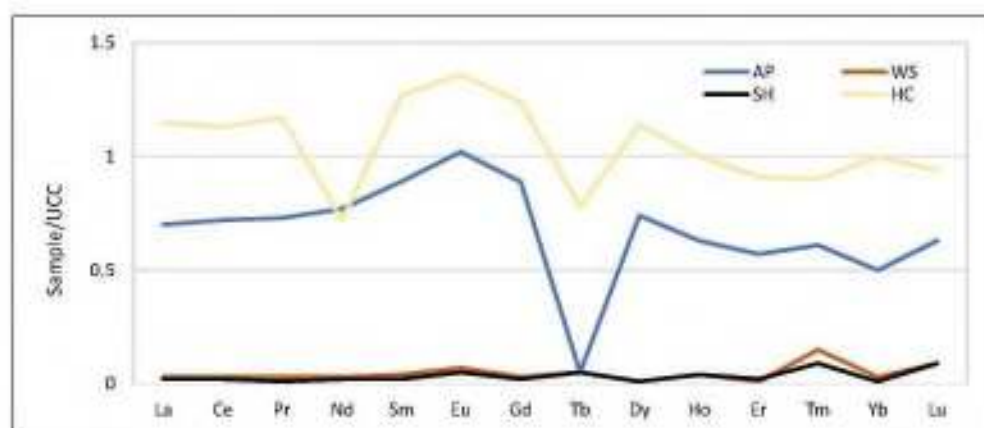


Fig. 3. Normalized concentrations of REE against UCC (upper continental crust) for samples of ashes from biomass and hard-coal combustion (UCC data is from Taylor and McLennan 1985)

Rys. 3. Znormalizowane stężenia REE względem UCC (górną skorupę kontynentalną) dla próbek popiołów ze spalania biomasy i węgla kamiennego (UCC znormalizowane wg Taylor i McLennan 1985)

samples from AP should be classified as mixed type L-M. In the biomass ash sample from AP, a positive Eu anomaly ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.02$) and a clearly negative Tb anomaly were found (Figure 3). Positive anomalies of Pr, Sm, Gd, Dy, and Yb were found in hard-coal ashes.

On the basis of the curves of normalized REE concentrations in ashes from biomass and hard-coal co-firing, three groups of ashes can be conventionally distinguished (Figure 4):

- Group 1: AP20 and SH20;
- Group 2: AP40, SH40, WS20 and WS60;
- Group 3: AP60, WS40, and SH60.

All samples of ashes from biomass and hard-coal co-combustion are classified as type L-M, with the exception of WS20 ash samples (type L). The curves of normalized REE concentrations in the ashes of the first group (AP20 and SH20) are very similar to each other. Clearly positive Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy, Eu and Dy anomalies were found (Figure 4). In the second group of ashes, positive Sm and Gd anomalies and Nd were found in the WS20 ash sample (Figure 4). In the third group of ashes, positive anomalies were found for Pr (WS40) and Eu (SH60), and a strong negative one for Lu (AP60).

Ash from the combustion of biomass of agricultural and food origin (AP and SH) has good parameters regarding REY concentrations and the calculated prospective Coul coefficient. However, the optimal share of these types of co-fired biomass should be a maximum of 40%. The strong relationship between HREE and Y in WS and SH biomass ashes suggests that heavy rare earths are also bound by a small amount of unburnt organic matter. It is also found that the relationship between the concentration of HREE and Y may affect the content of terbium, which is more strongly associated with coal organic matter (Eskenazy and Stefanova 2007). The strong relationship between LREE and U and Th in ashes from biomass

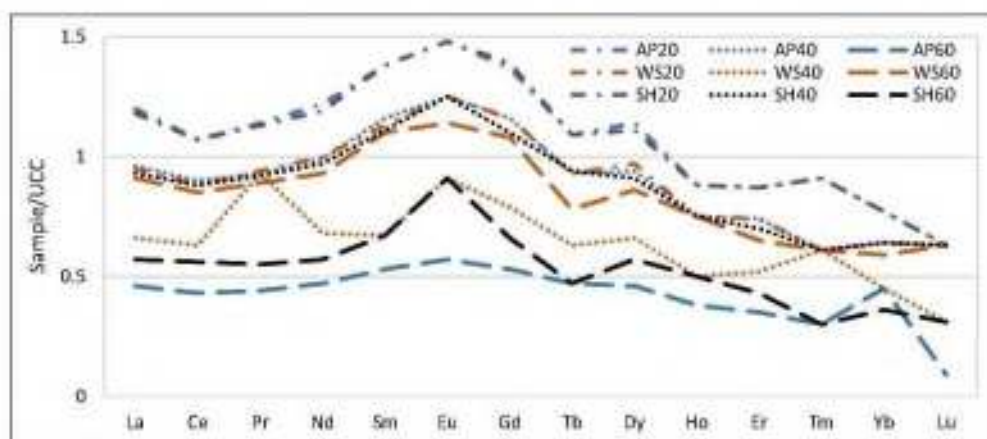


Fig. 4. Normalized concentrations of REE in relation to UCC (upper continental crust) for ashes from biomass and hard-coal co-combustion (UCC data are from Taylor and McLennan 1985)

Rys. 4. Znormalizowane stężenia REE względem UCC (górna skorupa kontynentalna) dla popiołów ze współpalania biomasy i węgla kamiennego (UCC znormalizowane względem Taylor i McLennan 1985)

co-firing (20% and 40% share) can be explained by the higher concentration of thorium, which is a component of monazite $[\text{Ce}(\text{CePO}_4)]$.

The results of REY concentrations presented in the study constitute the basis for further research, especially research based on fly ashes from fluidized bed furnaces. The appropriate selection of biomass from the agricultural and food industry and its share in the co-combustion process can significantly affect the REY content in ashes and the potential for their recycling.

2.2. Results of XRD and SEM-EDS analysis

The main minerals in ashes from the combustion of sunflower husks (SH) are arcanite (58.2%) and periclases (18.1%), the rest are pyroxenes, dolomite and calcite, and the amorphous substance. Quartz was determined in apple pomace ashes (AP), and dolomite and calcite were found in walnut shell ashes (WS). In all samples of ashes from biomass combustion, the amorphous vitreous phase was determined.

In the mineral composition of ashes from the co-combustion of biomass and hard coal, the main components determined are quartz, hematite, anhydrite, and calcite (Table 4). The vitreous and porous aluminosilicate phase occurs in a variable amount, depending on the type of biomass.

Auxiliary components in the tested ashes included periclase (MgO), dolomite $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, ilmenite (FeTiO_3), magnetite (Fe_3O_4), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), akermanite $[\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)]$, gehlenite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)]$, magnesioferrite (MgFe_2O_4), muscovite $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, and quandidite $[(\text{MgFe})_2(\text{TiFe,Al})\text{O}_4]$.

Table 4. Main minerals (%) in ash from biomass and hard-coal co-combustion

Tabela 4. Minerale główne (%) w popiołach ze współpalania biomasy i węgla kamiennego

Mineral component	Sample symbol								
	AP20	AP40	AP60	WS20	WS40	WS60	SH20	SH40	SH60
Quartz (SiO_2)	25.2	27.6	30.4	21.9	31.8	30.4	31.2	29.9	42.0
Hematite (Fe_2O_3)	–	–	–	43.1	19.2	12.8	17.4	29.6	13.5
Protohematite $[\text{Fe}_{2-3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}]$	23.3	25.1	18.6	–	–	–	–	–	–
Anhydrite (CaSO_4)	22.3	21.5	23.6	24.0	27.1	25.8	26.0	24.4	22.9
Calcite (CaCO_3)	10.3	8.6	11.8	11.0	8.6	12.2	12.9	8.7	11.9

The SEM-EDS studies show that ashes from biomass firing contain yttrium (Y_2O_3) (Figure 5 A–B) and thorium (ThO_2) (Figure 5C). Yttrium coexists with calcium oxides o

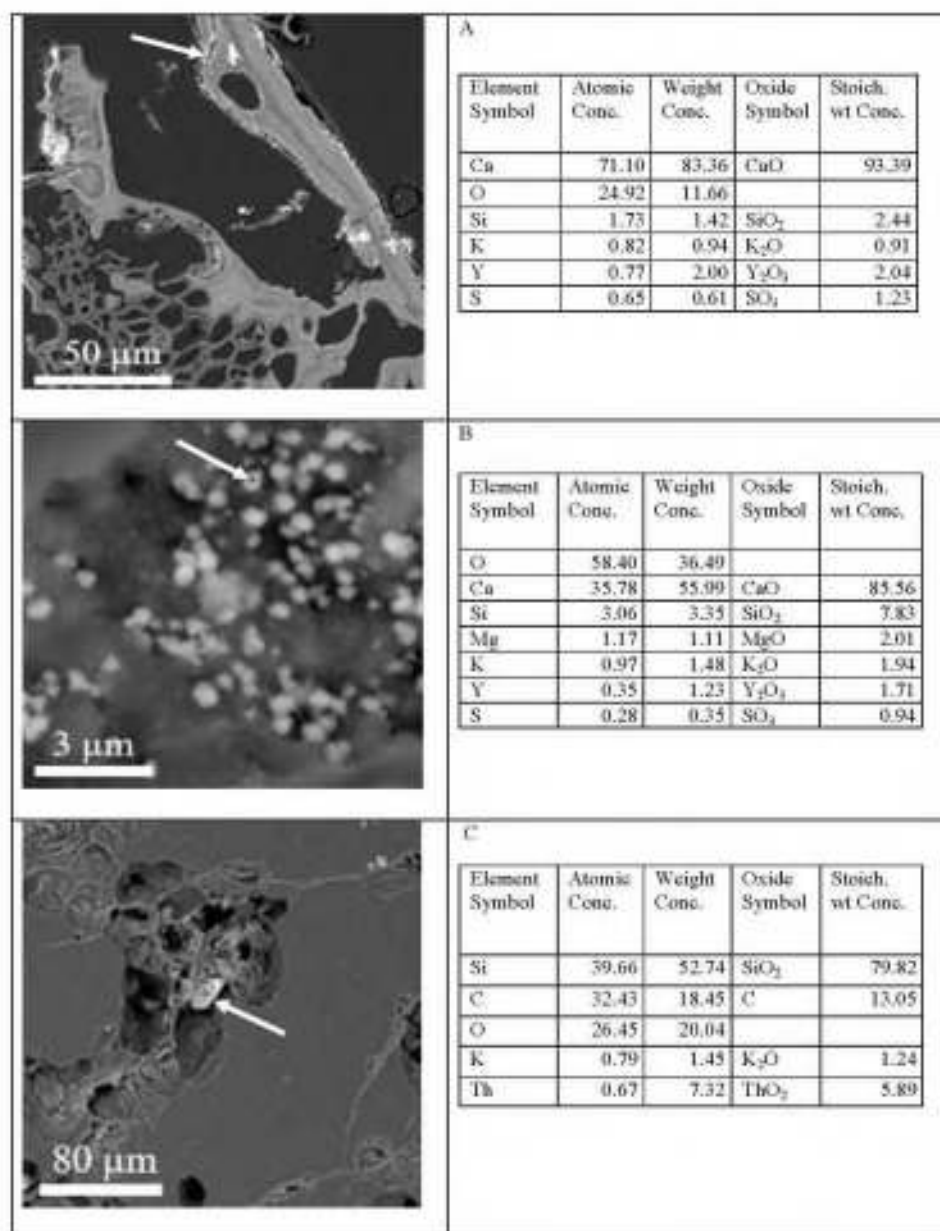


Fig. 5. Sample images from the scanning electron microscope (SEM) and the chemical composition of ash particles from biomass combustion (A, C – apple pomace; B – sunflower husk)

Rys. 5. Przykłady zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i skład chemiczny cząstek popiołów ze spalania biomasy (A, C – wytloki z jabłek; B – łuski słonecznika)

various morphological forms. Calcium oxides contain admixtures of Si, K, Mg, and S, and their amount is variable and small (Figure 5A, B). Calcium oxides often fill the pores in the unfired remnant of the tissue that makes up the biomass. In the chemical composition of ashes from biomass combustion, the content of Y_2O_3 is in the range of 1.71–5%. The yttrium-containing ash particles are small, most of them are about 1 μm and less. Thorium (ThO_2 below 6%), which occurs in association with quartz in the pores of unfired tissue, was also determined in the particles of ash from biomass combustion. Thorium was determined only in the AP ash samples (Figure 5C).

Yttrium coexists with calcium oxides of various morphological forms. Calcium oxides contain admixtures of Si, K, Mg and S, and their amount is variable and small (Figure 5A, B). Calcium oxides often fill the pores in the unfired remnant of the tissue that makes up the biomass. In the chemical composition of ashes from biomass combustion, the content of Y_2O_3 is in the range of 1.71–5%. The yttrium-containing ash particles are small, most of them are around 1 μm and less. Thorium (ThO_2 below 6%), which occurs in association with quartz in the pores of unfired tissue, was also determined in the particles of ashes from biomass combustion. Thorium was determined only in the AP ash samples (Figure 5C).

In the particles of ashes from the co-combustion of biomass and hard coal, xenotime-Y (YPO_4) and zircon ($ZrSiO_4$) (Figure 6A), and monazite-Ce ($CePO_4$) (Figure 6B) were observed.

Xenotime and zircon grains were mainly observed in samples of WS20, WS40, and WS60 ashes. Xenotime is present in the form of single grains and in aggregates with sizes ranging from a few to several dozen μm . Monazite grains are sharp-edged, cracked and often show traces of dissolving. Monazite sizes range from 5 μm to 20 μm . Most of them

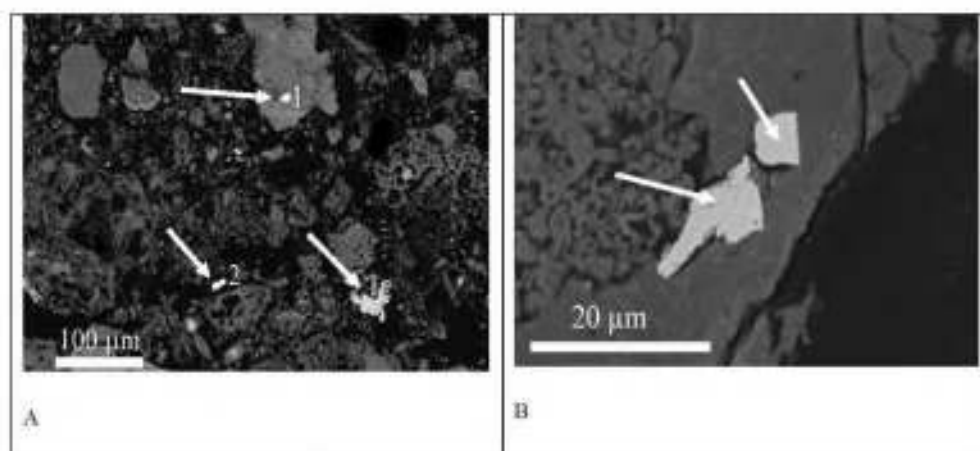


Fig. 6. Sample images from the scanning electron microscopy (SEM) of ash particles from biomass and hard-coal co-combustion: A (WS20) – xenotime (point 1) and zircon (point 2); B (AP20) – monazite

Rys. 6. Przykłady zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) cząstek popiołów ze współspalania biomasy i węgla kamiennego: A (WS20) – ksenotym (pkt. 1) i cyrkon (pkt. 2); B (AP20) – monacyt

were determined in samples of AP20, AP40 and AP60 ashes, and in their composition La, Nd, and Sm, rarely found next to Ce were Pr and Gd. Almost half of the determined monazite grains contained ThO_2 in amounts from 4.91% to 12.45%, UO_2 was rarely determined in them (max. up to 4.73%). In the samples of SH20, SH40 and SH60 ashes, monazite was present in a smaller amount than in the other tested samples of ashes from co-combustion. In all samples of ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion, vitreous aluminosilicate and carbonic substance was determined.

The presence of monazite in ashes from the co-combustion of biomass and hard coal should be associated with the presence of this mineral in hard coal, in which REE are bound by detritic minerals - monazite and xenotime, and appear in the form of admixtures in apatite and zircon (Pindel 2002). In mineral intergrowths of hard coal from USCB, the sources of uranium and thorium are detritic monazite and aggregates of secondary rare earth phosphates with a chemical composition similar to rhabdophane – $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (Pindel 2002). According to Dai et al. (Dai et al. 2014a, 2016) and Zhao et al. (Zhao et al. 2017), the presence of REE in hard coal may be associated with rhabdophane and carbonates containing Ce and Nd. According to Hower et al. (Hower et al. 2020), the presence of REE in hard coal is also associated with florencite $(\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6)$.

Generally, REE in hard coal can be associated with clay minerals, silicates, feldspars, hydroxides, phosphates, carbon and sulphide minerals (Ramakrishna et al. 2018).

According to Franus et al. (Franus et al. 2015) in ashes from Polish power plants, a correlation was found between REE and the content of Al and Si, which indicates vitreous aluminosilicate as a source of REE. Dai et al. (Dai et al. 2014) also associate the presence of La, Ce, Pr, and Nd with some vitreous minerals in ashes. Pyrgaki et al. (Pyrgaki et al. 2021) claim that in hard-coal ashes, a higher concentration of REE was observed in aluminosilicates than in monazite. Pan et al. (Pan et al. 2018) found in ashes from a Chinese power plant that the presence of REY should be associated with silicate and aluminosilicate fractions (65.22%). Hower et al. (Hower et al. 2017), and Smolka-Danielowska (Smolka-Danielowska 2017) determined xenotime containing La, Ce, and Nd in ashes from hard-coal combustion.

Scanning electron microscopy analyses may not be precise for such small ash particles, but they have the advantage of allowing their morphology and chemical composition to be determined on the basis of a large number of determinations.

The tests made it possible to determine the crystalline composition of ashes from biomass combustion, which varies depending on the type of biomass. Based on the phase composition, it was found that ashes from biomass combustion are very diverse and occur in the form of very small particles that are difficult to identify. An important aspect of analyses of biomass ashes is the identification of the aluminosilicate glass phase, which may be the carrier of LREE. In samples from the co-combustion of biomass and hard coal, the source of LREE, apart from monazite, will probably be REE oxides, which may be present in the aluminosilicate glass substance. Further research is needed to confirm this hypothesis.

Conclusions

The type of biomass and its share in the process of co-combustion with hard coal influence the REE content in ashes; however, the REE content is determined, first of all, by the concentration in hard coal.

The course of the curves of normalized REE concentrations in ashes from the co-combustion of apple pomace (20% and 40% share) and walnut shells (20% and 60% share) with hard coal indicates a certain similarity of these ashes in the distribution of REE.

The ashes from the combustion of apple pomace can be described as type L-M, while the remaining ashes represent type H. The share of critical REE (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, and Er) in the samples of ashes from biomass combustion (from 27.7% to 32.1%) is slightly higher than that in hard-coal ash (25.9%). In samples of ashes from biomass and hard-coal co-combustion, the share of critical REE is approx. 31%, regardless of the type of biomass and its share in the combustion process. In these samples of ashes, the values of the prospective coefficient are at a similar level (0.80–0.85), which can be assumed to be a potential material for REE recovery.

Monazite is not the only carrier of REE in ashes from biomass and hard-coal co-combustion, as these elements are probably also present in vitreous aluminosilicate material. The strong correlation between the content of REE and the concentration of $\Sigma U + Th$, ambiguously indicates their origin in the ashes.

Ashes from the co-combustion of apple pomace and hard coal should be considered as potentially the most promising in terms of REE content. Further research should be performed in this direction to broaden the knowledge of the presence of REE in various biomass waste materials. It is also necessary to look for new technological processes for REE recovery from ashes in order for this process to become economically viable.

The Doctoral School partially financed the work at the University of Silesia (Poland) and the funds for statutory research of the Faculty of Natural Sciences.

REFERENCES

- Adamczyk et al. 2018 – Adamczyk, Z., Komorek, J., Lewandowska, M., Nowak, J., Bialecka, B., Calusz-Moszek, J. and Klups, A. 2018. Ashes from bituminous coal burning in fluidized bed boilers as a potential source of rare earth elements. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 34(2), pp. 21–36. DOI: 10.24425/118652.
- Anshits et al. 2010 – Anshits, N.N., Mikhailova, O.A., Salanov, A.N. and Anshits, A.G. 2010. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia). *Fuel* 89, pp. 1849–1862. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.03.049.
- Blissett et al. 2014 – Blissett, R.S., Smalley, N. and Rowson, N.A. 2014. An investigation into six coal fly ashes from the United Kingdom and Poland to evaluate rare earth element content. *Fuel* 119, pp. 236–239. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.11.053.

- Bojakowska et al. 2008 – Bojakowska, I., Lech, D. and Wolkowicz, S. 2008. Uranium and thorium in hard and brown coals from Polish deposits (*Uran i tor w węglach kamiennych i brązowych ze złóż polskich*). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 24(2/2), pp. 53–65 (in Polish).
- Calus-Moszek, J. and Białecka, B. 2013. Analysis of the possibilities of rare earth elements obtaining from coal and fly ash (*Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni*). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(1), pp. 67–80, DOI: 10.2478/gospo-2013-0007 (in Polish).
- Choudhary et al. 2022 – Choudhary, A.K.S., Kumar, S. and Maity, S. 2022. A review on mineralogical speciation, global occurrence and distribution of rare earth and Yttrium (REY) in coal ash. *Journal of Earth System Science* 131, DOI: 10.1007/s12040-022-01913-1.
- Dai et al. 2014 – Dai, S., Zhao, L., Hower, J.C., Johnston, M.N., Song W., Wang P. and Zhang, S. 2014. Petrology, mineralogy, and chemistry of size-fractionated fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China, with emphasis on the distribution of rare earth elements. *Energy Fuels* 28, pp. 1502–1514, DOI: 10.1021/ef402184t.
- Dai et al. 2014a – Dai, S., Luo, Y., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Zhao, L., Liu, S., Tian, H. and Zou, J. 2014a. Revisiting the late Permian coal from the Huayingshan, Sichuan, southwestern China: Enrichment and occurrence modes of minerals and trace elements. *International Journal of Coal Geology* 122, pp. 110–128, DOI: 10.1016/j.coal.2013.12.016.
- Dai et al. 2016 – Dai, S., Liu, J., Ward, C.R., Hower, J.C., French, D., Jia, S., Hood, M.M. and Garrison, T.M. 2016. Mineralogical and geochemical compositions of Late Permian coals and host rocks from the Guoxi Coalfield, Sichuan Province, China, with emphasis on enrichment of rare metals. *International Journal of Coal Geology* 166, pp. 71–95, DOI: 10.1016/j.coal.2015.12.004.
- Dai, S. and Finkelman, R.B. 2018. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology* 186, pp.155–164, DOI: 10.1016/j.coal.2017.06.005.
- Eskenazy, G.M. and Stefanova, Y.S. 2007. Trace elements in the Goze Delchev coaldeposit, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 72(3–4), pp. 257–267, DOI: 10.1016/j.coal.2007.03.002.
- European Commission 2020. A New Industrial Strategy for Europe. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, COM (2020) 102 Final; European Commission: Brussels, Belgium.
- Fransus et al. 2015 – Fransus, W., Wiatros-Motyka, M.M. and Wdowin, M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research* 22, pp. 9464–9474, DOI: 10.1007/s11356-015-4111-9.
- Fu et al. 2022 – Fu, B., Hower, J.C., Zhang, W., Luo, G., Hu, H. and Yao, H. 2022. A review of rare elements and yttrium in coal ash: Content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods. *Progress in Energy and Combustion Science* 88, DOI: 10.1016/j.pecs.2021.100954.
- GUS – Główny Urząd Statystyczny (Statistic Poland), Ochrona Środowiska 2021. Warszawa (in Polish).
- Hower et al. 2017 – Hower, J.C., Groppo, J.G., Henke, K.R., Graham, U.M., Hood, M.M., Joshi, P. and Preda, D.V. 2017. Ponded and landfilled fly ash as a source of rare earth elements from a Kentucky power plant. *Coal Combustion and Gasification Products* 9, pp. 1–21, DOI: 10.4177/CCGP-D-17-00003.1.
- Hower et al. 2020 – Hower, J.C., Qian, D., Briot, N.J., Hood, M.M. and Ehle, C.F. 2020. Nano-scale mineralogy of a Rare earth element-rich Manchester coal lithotype, Clay County, Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 220, DOI: 10.1016/j.coal.2019.103413.
- Hower et al. 2021 – Hower, J.C., Groppo, J.G., Jewell, R.F., Wiseman, J.D., Duvallet, T.V., Oberlink, A.E., Hoppe, S.D., Morgan, T.D., Henke, K.R., Joshi, P., Preda, D.V., Gantiel, D.P., Beers, T. and Schrock, M. 2021. Distribution of rare earth elements in the pilot-scale processing of fly ashes derived from eastern Kentucky coals: comparisons of the feed and processed ashes. *Fuel* 295, DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120562.
- Jahanban-Esfahlan et al. 2020 – Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tahbiazur, M., Ronfegarinejad, L. and Amarowicz, R. 2020. Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *RSC Advances* 10, pp. 7026–7047, DOI: 10.1039/C9RA10084A.
- Jezak et al. 2021 – Jezak, W., Murzyn, P., Koznia, M. and Magiera, A. 2021. Trace elements retention in bottom ashes during coal combustion with hydrated lime additions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 43(10), pp. 1215–1226, DOI: 10.1080/15567036.2019.1636157.

- Kalużyński et al. 2017 – Kalużyński, M., Jabłoński, S., Kaczmarczyk, J., Świątek, L., Pstrowska, K. and Łukaszewicz, M. 2017. Technological aspects of sunflower biomass and brown coal co-firing. *Journal of the Energy Institute*, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.joi.2017.06.003.
- Ketris, M.P. and Yudovich, Y.E. 2009. Estimations of Clarks for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, pp. 135–148. DOI: 10.1016/j.coal.2009.01.002.
- Lefficariu et al. 2020 – Lefficariu, L., Klitzing, K.L. and Kolker, A. 2020. Rare Earth Elements and Yttrium (REY) in coal mine drainage from the Illinois Basin, USA. *International Journal of Coal Geology* 217, DOI: 10.1016/j.coal.2019.103327.
- Lin et al. 2019 – Liu, N.M., Hardisty, D.S., Lyons, T.W. and Swart, P.K. 2019. Evaluating the fidelity of the cerium paleoredox tracer during variable carbonate diagenesis on the Great Bahamas Bank. *Geochim Cosmochim Acta* 248, pp. 25–42. DOI: 10.1016/j.gca.2018.12.028.
- Martinez et al. 2018 – Martínez, M.L.R., Pourcet, O., Faucon, M.-P., Dian, Ch. 2018. Effect of rare earth elements on rice plant growth. *Chemical Geology* 489, pp. 28–37. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.05.012.
- Masiarz et al. 2019 – Masiarz, E., Kowalska, H. and Bednarska, M. 2019. The application of plant pomace as a source of dietary fiber and other bio-ingredients in the creation of pro-healthy, sensory and technological properties of baking products® (*Wpłorysowanie wytolów roślinnych jako źródła błonnika pokarmowego i innych bio-składników w tworzeniu właściwości produkcyjnych, sensorycznych i technologicznych pieczywa*). *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 1, pp. 103–107 (*in Polish*).
- Mattigod, S.V. 2003. Rare Earth Elements in Fly Ashes as Potential Indicators of Anthropogenic Soil Contamination. [In:] Sajwan, K.S., Alva, A.K., Keefar, R.F. (eds) *Chemistry of Trace Elements in Fly Ash*. Springer, Boston, MA. DOI: 10.1007/978-1-4757-4757-7_10.
- Miladinović et al. 2020 – Miladinović, M.R., Zdubić, M.V., Veljović, D.N., Kristić, J.B., Banković-Bić, I.B., Veljković, V.B. and Stamenković, O.S. 2020. Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* 147(1), 1033–1043. DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.056.
- Ofungwa, J. 2014. Statistical applications for environmental analysis and risk assessment. Wiley and Sons.
- Pan et al. 2018 – Pan, J., Zhou, C., Liu, C., Tang, M., Cao, S., Hu, T., Ji, W., Luo, Y., Wen, M. and Zhang, N. 2018. Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash – A case study. *Energy Fuels* 32, pp. 9738–9743. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b0205.
- Pang et al. 2002 – Pang, X., Li, D. and Peng, A. 2002. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environmental Science and Pollution Research* 9(2), pp. 143–148. DOI: 10.1007/BF02987462.
- Parzentay, H. and Róg, L. 2019. The Role of Mineral Matter in Concentrating Uranium and Thorium in Coal and Combustion Residues from Power Plants in Poland. *Minerals* 9(5), DOI: 10.3390/min9050312.
- Pindel, T. 2002. *Source of natural radioactivity in selected hard coal mines of the GZW (Zróżła promieniotwórczości naturalnej w wybranych kopalniach węgla kamiennego GZW)*. PhD thesis, Katowice: UŚ (*in Polish*).
- Piyo, N. 2014. *Liquefaction of sunflower husks for biochar production. Mini-dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Masters of Science in Engineering Science in Chemical Engineering in the School of Chemical and Minerals Engineering of the North-West University (Potchefstroom Campus)*.
- Pyrgaki et al. 2021 – Pyrgaki, K., Gemeni, V., Karkalis, C., Koukoulas, N., Koutsovitis, P. and Petrounias, P. 2021. Geochemical occurrence of rare earth elements in mining waste and mine water: A Review. *Minerals* 11, DOI: 10.3390/min11080860.
- Ramakrishna et al. 2018 – Ramakrishna, C., Thenepalli, T., Nam, Y.S., Kim, Ch. and Ahn, J.W. 2018. The brief review on Coal origin and distribution of rare earth elements in various coal ash sample. *Journal of Energy Engineering* 27(2), pp. 61–69. DOI: 10.5855/ENERGY.2018.27.2.061.
- Rybak, A. and Rybak, A. 2021. Characteristics of some selected methods of rare earth elements recovery from coal fly ashes. *Metals* 11(1), DOI: 10.3390/met110101.
- Schober et al. 2018 – Schober, P., Boer, C. and Schwarze, L.A. 2018. Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. *Anesthesia and Analgesia* 126(5), pp. 1763–1768. DOI: 10.1213/ANE.0000000000002864.
- Seredin, V.V. 2010. A new method for primary evaluation of the outlook for rare earth element ores. *Geology of Ore Deposits* 52, pp. 428–433. DOI: 10.1134/S1075701510050077.

- Seredin, V.V. and Dai, S. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology* 94, pp. 67–93. DOI: 10.1016/j.coal.2011.11.001.
- Smith et al. 2019 – Smith, R., C., Taggart, R., K., Hower, J., C., Wiesner, M., R. and Hsu-Kim, H. 2019. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Leachates Using Liquid Membrane Processes. *Environmental Science and Technology* 53(8), pp. 4490–4499. DOI: 10.1021/acs.est.9b00539.
- Smolka-Danielowska, D. 2013. *Radioactive and rare-earth minerals in fly ashes produced in the process of hard coal combustion (Minerały promieniotwórcze i ziem rzadkich w popiołach wytworzonych w procesie spalania węgla kamiennego)*. Katowice: UŚi. (in Polish).
- Smolka-Danielowska, D. 2017. *The mineralogy and chemistry of fly ashes from Coal Combustion*. [In:] *Environmental science and engineering. Vol. 7, Instrumentation, modelling and analysis*. Studium Press LLC, pp. 149–170. ASIN: B083MVCYQH.
- Strzałkowska, E. 2022. Rare earth elements and other critical elements in the magnetic fraction of fly ash from several Polish power plants. *International Journal of Coal Geology* 258. DOI: 10.1016/j.coal.2022.104015.
- Queirós et al. 2020 – Queirós, C.S.G.P., Cardoso, S., Lourenço A., Ferreira J., Miranda L., Lourenço M.J.V. and Pereira H. 2020. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Conversion and Biorefinery* 10, pp. 175–188. DOI: 10.1007/s13399-019-00424-2.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.H. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Vassilev, S.V. and Vassileva, C.G. 2020. Contents and associations of rare earth elements and yttrium in biomass ashes. *Fuel* 262. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116525.
- Wdowin, M. and Franas, W. 2014. Analysis of fly ash for obtaining rare earth elements (*Analiza popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich*). *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17(3), pp. 369–380 (in Polish).
- Zajemska et al. 2017 – Zajemska, M., Urbanczyk, P., Poskart, A., Urbanik, D., Radomiak, H., Musiał, D., Gołański, G. and Wyleciał, T. 2017. The impact of co-firing sunflower husk pellets with coal in a boiler on the chemical composition of flue gas. *E3S Web of Conferences* 14. DOI: 10.1051/71402021.
- Zhao et al. 2017 – Zhao, L., Dai, S., Graham, I.T., Li, X., Liu, H., Song, X., Hower, J.C. and Zhou, Y. 2017. Cryptic sediment-hosted critical element mineralization from eastern Yunnan Province, southwestern China: Mineralogy, geochemistry, relationship to Emeishan alkaline magmatism and possible origin. *Ore Geology Reviews* 80, pp. 116–140. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.06.014.
- Zhou et al. 2016 – Zhou, B., Li, Z., Zhao, Y., Zhang, C. and Wei, Y. 2016. Rare Earth Elements supply vs. clean energy technologies: new problems to be solve. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32(4), pp. 29–44. DOI: 10.1515/gospo-2016-0039.
- Żelazny et al. 2020 – Żelazny, S., Świnder, H., Jarosiński, A. and Bialecka, B. 2020. The recovery of rare-earth metals from fly ash using alkali pre-treatment with sodium hydroxide. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 36(3), pp. 127–144. DOI: 10.24425/gsm.2020.133930.

RARE EARTH ELEMENTS, URANIUM, AND THORIUM IN ASHES FROM BIOMASS AND HARD-COAL COMBUSTION/CO-COMBUSTION

Key words

biomass, hard coal, ash, REY, mineral composition

Abstract

This study presents the results of concentrations of rare earth elements and yttrium (REY), uranium (U), and thorium (Th) in ashes from combustion/co-combustion of biomass (20%, 40%, and 60% share) from the agri-food industry (pomace from apples, walnut shells, and sunflower husks) and hard coal. The study primarily focuses on ashes from the co-combustion of biomass and hard coal, in terms of their potential use for the recovery of rare earth elements (REE), and the identification of the sources of these elements in the ashes. Research methods such as ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry), XRD (X-ray diffraction), and SEM-EDS (scanning electron microscopy with quantitative X-ray microanalysis) were used. The total average content of REY in ash from biomass combustion is 3.55–120.5 mg/kg, and in ash from co-combustion, it is from 187.3 to 73.5 mg/kg. The concentration of critical REE in biomass combustion ash is in the range 1.0–38.7 mg/kg, and in co-combustion ash it is 23.3–60.7 mg/kg. In hard-coal ash, the average concentration of REY and critical REY was determined at the level of 175 and 45.3 mg/kg, respectively. In all samples of the tested ashes, a higher concentration of Th (0.2–14.8 mg/kg) was found in comparison to U (0.1–6 mg/kg). In ashes from biomass and hard-coal combustion/co-combustion, the range of the prospective coefficient (C_{outf}) is 0.66–0.82 and 0.8–0.85, respectively, which may suggest a potential source for REE recovery. On the basis of SEM-EDS studies, yttrium was found in particles of ashes from biomass combustion, which is mainly bound to carbonates. The carriers of REY, U, and Th in ashes from biomass and hard-coal co-combustion are phosphates (motazite and xenotime), and probably the vitreous aluminosilicate substance.

PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH, URAN I TOR W POPIOLACH ZE SPALANIA/WSPÓLSPALANIA BIOMASY I WĘGLA KAMIENNEGO

Słowa kluczowe

biomasa, węgiel kamienny, popiół, REY, skład mineralny

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki stężeń pierwiastków ziem rzadkich i itru (REY), uranu (U), oraz toru (Th) w popiołach ze spalania/współspalania biomasy (udział 20, 40 i 60%) z przemysłu rolno-spożywczego (wytloki z jabłek, łupiny orzecha włoskiego i łuski słonecznika) i węgla kamiennego. W pracy zwrócono uwagę przede wszystkim na popioły ze współspalania biomasy i węgla kamiennego, pod kątem ich potencjalnego wykorzystania do odzysku pierwiastków ziem rzadkich (REE).

oraz identyfikacji źródeł tych pierwiastków w popiołach. Zastosowano metody badawcze takie jak ICP-MS (spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej), XRD (dyfrakcja rentgenowska) i SEM-EDS (skaningowa mikroskopia elektronowa z ilościową mikroanalizą rentgenowską). Całkowita średnia zawartość REY w popiołach ze spalania biomasy wynosi 3,55–120,5 mg/kg, a w popiołach ze współspalania od 73,5 do 187,3 mg/kg. Średnie stężenie krytycznych REE w popiołach ze spalania biomasy mieści się w zakresie 1,0–38,7 mg/kg, a w popiołach ze współspalania 23,3–60,7 mg/kg. W popiele z węgla kamiennego średnie stężenie REY i krytycznych REY oznaczono odpowiednio na poziomie 175 i 45,3 mg/kg. W próbkach badanych popiołów oznaczono wyższe stężenie Th (0,2–14,8 mg/kg), w porównaniu do U (0,1–6 mg/kg). W popiołach ze spalania/współspalania biomasy i węgla kamiennego zakres wartości współczynnika perspektywicznego (Coutl) wynosi odpowiednio 0,66–0,82 i 0,8–0,85, co może sugerować potencjalne źródło do odzysku REE. Analiza cząstek popiołów ze spalania biomasy wykazała itr, który związany jest głównie z węglanami. Nośnikami REY, U i Th w popiołach ze współspalania biomasy i węgla kamiennego są fosforany: monacyt i ksenotym, oraz prawdopodobnie azklista substancja glinokrzemianowa.



Chemical and mineral composition of bottom ash from agri-food biomass produced under low combustion conditions

J. Adamczyk^{1,2} · D. Smółka-Danielowska² · A. Krzątała² · T. Krzykowski²

Received: 2 October 2022 / Revised: 16 June 2023 / Accepted: 4 October 2023
© The Author(s) 2023

Abstract

The study aimed at conducting a detailed analysis of apple pomace (AP), walnut shells (WS), and sunflower husks (SH) ashes as potential raw materials for combustion at a temperature of 400 ± 15 °C (individual home furnace). Research methods such as ICP-OES/MS (atomic emission spectrometry with excitation in induced plasma and mass spectrometry), XRD (X-ray diffraction), and SEM-EDS (scanning electron microscopy with quantitative X-ray microanalysis) were utilized. Elemental CHNSO FlashSmart series analyser (Thermo Scientific) was employed for the analysis of oxygen (O). An automatic IR analyser was used to determine the carbon (C), total sulphur (S), and hydrogen (H) content. Total sulphur (S) and chlorine (Cl) were measured by the PN-EN ISO 16994:2016 standard. The nitrogen (N) content was determined by the catharometric method of chlorine by ion chromatography (IC). Higher concentrations of potentially toxic elements (PTE) such as As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Tl, U, and Th were detected in apple pomace ashes. The mineral composition of biomass ashes was found to be highly diverse, with sunflower husk ashes containing the highest amount of minerals, including quartz, dolomite, calcite, magnesite, sylvite, arcanite, fairchildite, and archerite. Quartz was identified in apple pomace ash, while in sunflower husk ash, it was determined to be present only as an amorphous substance. The estimated total dust emission to the atmosphere from biomass combustion was found to be at a similar value (1.23 to 1.35 kg/Mg).

Keywords Biomass · Ash · Trace elements · Mineral phases · Emissions factor

Introduction

Renewable energy sources played a key role in reducing greenhouse gas emissions and were expected to displace fossil fuels from the energy sector (Burg et al. 2016). The climate and energy policy in the European Union countries aimed to achieve at least 27% of renewable energy in final energy consumption by 2030 (Mirowski et al. 2018). This policy encompassed the use of various biomass raw materials and their processed substances. In the European Union, the energy demand primarily stemmed from heating and cooling buildings, with over 75% of the energy used being

derived from fossil fuels and around 18% from renewable sources (Perea-Moreno et al. 2018). In Poland, approximately 12 million tonnes of hard coal were utilized annually for heating individual households furnace (GUS 2021), alongside the use of wood biomass for stoves and fireplaces.

Biomass, including agri-food biomass ashes, has emerged as a renewable alternative to conventional fossil fuels. This transition is also evident in diesel engines, where there is an increasing shift towards biofuels is observed. The environmental importance of utilizing biomass-based fuels, such as DMC, as substitutes for traditional oil-based fuels in diesel engines cannot be overstated. These fuels have the potential to address environmental concerns associated with energy consumption and emissions in diesel engines, contributing to environmental mitigation (Wei et al. 2020). The utilization of biomass-based fuels in diesel engines effectively reduces emissions, especially of particulate matter like such as soot particles. Special attention is given to the high reactivity of oxidation during combustion processes (Wei and Wang 2021) (Wei et al. 2020), as well as the formation of soot depending which depends on temperature (Llamas et al.

Editorial responsibility: Maryam Shabani.

✉ D. Smółka-Danielowska
danuta.smolka-danielowska@us.edu.pl

¹ Doctoral School, University of Silesia, 40-007 Katowice, Poland

² Faculty of Natural Sciences, University of Silesia in Katowice, 41-200 Sosnowiec, Poland

Published online: 03 November 2023



Springer

2022). Biomass fuels offer significant compatibility with established large-scale energy conversion technologies, notably in processes like pulverized suspension firing. Furthermore, the utilization of biomass fuels extends to biofuel production methods like entrained flow gasification, as well as to technologies aimed at mitigating CO₂ emissions, such as oxy-fuel combustion (Llamas et al. 2022).

The utilization of biomass involved a wide range of physicochemical and biochemical processes (Tamelová et al. 2021). Depending on the type of biomass used, the resulting ash exhibited variations in chemical and mineral composition (Vassilev et al. 2013). Biomass ashes could contain harmful substances that may impact their use, but they also contained valuable nutrients like calcium (Ca), magnesium (Mg), potassium (K), and phosphorus (P), which could qualify them for agricultural use as fertilizers or raw materials for fertilizer production (Wang et al. 2021; Zajac et al. 2018).

In 2020, global sunflower production exceeded 50 million tonnes, with around 9.2 million tonnes produced in the European Union (US Department of Agriculture 2021). Sunflower husks were mainly used for pellets, granules, and lignocellulosic composites, which burned with minimal emission of organic compounds into the atmosphere (Sharapov 2013; Sprichez et al. 2019). The sunflower husk constituted approximately 20% to 60% of the seed weight, depending on the variety, and its utilization in energy production remained limited (Maj et al. 2017; Perea-Moreno et al. 2018). The sunflower husk typically contained around 3% ash content (Grompone 2005). Notably, sunflower husks possessed low moisture content (less than 10%), leading to reduced pre-drying time and increased pre-firing energy (Zajemska et al. 2017). Due to their high calorific value (21 MJ/kg), relatively low chlorine content, and resistance to biodegradation (attributed to high lignin content—34.17 wt.%), sunflower husk pellets were frequently employed in coal-fired power plants (Chiyanzu 2014; Kahuzyński et al. 2017).

Walnut shells presented a potential source of biomass. According to various studies, global walnut shell production ranged from 2 million to 3.7 million tonnes annually (Queirós et al. 2020; Miladinović et al. 2020). Walnut shells contained cellulose (17.74%), hemicellulose (36.06%), and lignin (36.90%), constituting nearly 40% of the total weight of walnuts (Jahanban-Esfahlan et al. 2020).

Apple pomace waste accounted for 10 to 25% of the processed raw material weight. It constituted an impermanent and unstable material, characterized by high water content (up to 73% in apple pomace) that could lead to rapid growth of microbiological contamination. Worldwide, efforts were made to transform as much waste as possible into useful products, including energy production through microbial processes (Tarko et al. 2012; Nwosu et al. 2014). In Poland, pomace was predominantly

processed into cattle feed or used for spirit production. It also found application in the production of diet drinks, wines, fruit teas, ice cream, lozenges, snacks, dietary supplements, meat products, instant products, and confectionery, increasing their content of polyphenolic compounds and fibre (Masiarz et al. 2019).

The diverse range of biomass available to individual customers necessitated comprehensive knowledge of its properties, impact on the firing process and heating system, and environmental implications.

The study presented results from elemental analysis of biomass, as well as the analysis of elemental and mineral composition of biomass ashes (apple pomace, walnut shell, and sunflower husk). The objective was to determine the suitability of these raw materials for combustion at temperatures up to a maximum of 400 ± 15 °C in individual household furnaces, particularly stoker-fired boilers. The ash analysis provided insights into the suitability of biomass for pellet production and firing in individual households. Additionally, attempts were made to assess the indicators of PM₁₀ and PM_{2.5} dust emissions into the atmosphere resulting from the combustion of the tested biomass raw materials, aiming to determine their potential environmental impact. Given the energy crisis and the limited alternative fuels apart from wood in relation to hard coal, the search for new possibilities of firing various biomass in individual household furnaces was of utmost importance.

Materials and methods

Sample preparation

Waste from the food industry of Polish producers of sunflower husks (SH), walnut shells (WS) and apple pomace (AP) was used in the tests. Biomass samples were taken following the PN-EN ISO 18135:2017-06 (2017) standard: Solid biofuels—Sampling.

Three types of raw biomass were selected for analysis, and their elemental composition was examined through elemental analysis with each analysis repeated three times. Subsequently, 18 ashes resulting from combustion at 400 ± 15 °C were studied. The fresh biomass samples were dried at room temperature and ground using a SM 300 cutting mill (Retsch).

The biomass firing process took place at a temperature of 400 ± 15 °C. The firing temperature was adopted in such a way as to best reflect the firing technology in individual heating systems. Then, the ash samples were ground and prepared for further analyses. Samples for analysis in scanning electron microscopy were prepared in the form of polished sections.



Sample analysis

Biomass samples were subjected to elemental analysis in which total moisture, heat of firing, ash content, total sulphur, carbon, hydrogen, nitrogen and chlorine were determined. The analyses were performed at the Central Laboratory "ENERGOPOMIAR" in Gliwice (Poland). Analyses for carbon, hydrogen, and nitrogen content were performed by the PN-EN ISO 16948:2015-07 (2015) standard. An automatic IR analyser was used to determine the carbon, total sulphur, and hydrogen content. Total sulphur and chlorine were measured following the PN-EN ISO 16994:2016 (2016) standard. The nitrogen content was determined using the catharometric method of chlorine by ion chromatography (IC). The net calorific value was determined through calculation from the results of elemental and proximate analysis of individual samples. Elementary CHNSO FlashSmart series analyser (Thermo Scientific) was used for analyses of oxygen (O). Weight method in accordance with PN-EN ISO 18122:2016-06 (2016) was used to determine ash content (A). Total moisture content (W) in selected wood species was determined using the oven-drying method in accordance with PN-EN ISO 18134-2:2017-03 (2017). The content of volatile parts (V^{ad}) was determined using the weight method in accordance with PN-EN ISO 18123:2016-01 (2016), and the calorific value (Q) was calculated in accordance with PN-EN ISO 18125:2017-07 (2017).

Main elements (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, P, Ti and S) and PTEs (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Tl, U and Th) in ashes from combustion of biomass were determined by atomic emission spectrometry with excitation in induced plasma and mass spectrometry (ICP-OES/MS) (Bureau Veritas Laboratory, Canada). Biomass ash was analysed using STD CDV-1, STD V16, STD OREAS 45H, and STD OREAS 501D reference materials.

The mineral composition of ashes from biomass was determined by X-ray diffraction at the Institute of Earth Sciences (Faculty of Natural Sciences). The ash mineral composition was determined by X-ray diffraction using an X'Pert Pro MPD (multi-purpose diffractometer) PW3040/60 X-ray diffractometer from the PANalytical company, Almelo, Holland. Measurement conditions were lamp power of 40 kV voltage and 40 mA current, analysis range from 3 to 75° 2 θ , metre stroke of 0.01° θ and pulse count time of 100 s. The weight fraction of minerals was estimated using the Rietveld Method module in the HighScore+ software (version 4.9) coupled with the ICSD 2015 and ICDD PDF 4 + 2018 database.

The Quanta 250 scanning electron microscope with the EDS UltraDry X-ray microanalyser (Thermo Fisher Scientific) was used to observe the morphology and determine the phase composition of ash particles from biomass. Analyses were performed in a high vacuum using a voltage of 15 keV

to accelerate ashes. BSE images were recorded, in which, apart from the habit and grain size, the chemical composition variation was visible both between and within the sample grains. EDS microanalysis was performed at selected sample points to determine the chemical composition of the grains present in the samples. Analyses were undertaken at the Laboratory of Scanning Microscopy at the Faculty of Natural Sciences of the University of Silesia.

Results and discussion

Elemental analysis of biomass

The results of the elemental analysis of biomass are presented in Fig. 1. In walnut shells, lower moisture content (9.4%) was determined as compared to the remaining biomass samples. Walnut shells are also characterized by the lowest ash content (0.76%) and higher calorific value (16.9 MJ/kg) compared to other biomass samples. Apple pomace is characterized by a higher content of volatile parts (80.6%) and nitrogen (1.44%) (Fig. 1), and lower chlorine content (0.026%) (Fig. 1) compared to other biomass samples tested. Sunflower husk ash has an average chlorine content of 0.051%, which is higher than other biofuels such as apple pomace and walnut shells.

In the apple pomace biomass, the calorific value is 16.1 MJ/kg and is lower compared to the determinations made by other authors. Alves et al. (2020) determined ash and calorific value in apple pomace at the level of 1.73% and 18.72 MJ/kg, respectively, moisture content— $7.88 \pm 1.18\%$, and nitrogen content— $1.56 \pm 0.05\%$. Özyüğür and Yaman (2017) determined ash in the amount of 2.31% and a high calorific value of 19.85 MJ/kg in the residue after processing apples. Guardia et al. (2019) determined ash at 2.3% in apple waste, while nitrogen content was 0.5%.

In walnut shells, the average calorific value is 16.9 MJ/kg and the ash content is 0.76%. The ash content in walnut shells ranges from 0.7 to 3.76% and was determined by various authors (Özyüğür and Yaman 2017; Savage 2001; Zajac et al. 2018; Queirós et al. 2020), determined the calorific value as 20.03 MJ/kg. The ash content is influenced by organic and mineral matter as well as pollutants, which are most often related to the cultivation area and the quality of the environment. European walnuts contain 51.2% C, 5.8% H, 0.10% N and 0.14% S on average (Wolfová et al. 2013).

The analysed sunflower husks contain a higher ash content (2.95%) compared to the other tested biomass samples. Authors from various research centres determined the ash content in sunflower husks in the range of 2.1–11.2% (Perea-Moreno et al. 2018; Zajac et al. 2019; İsemin et al. 2020; Kienzl et al. 2021).

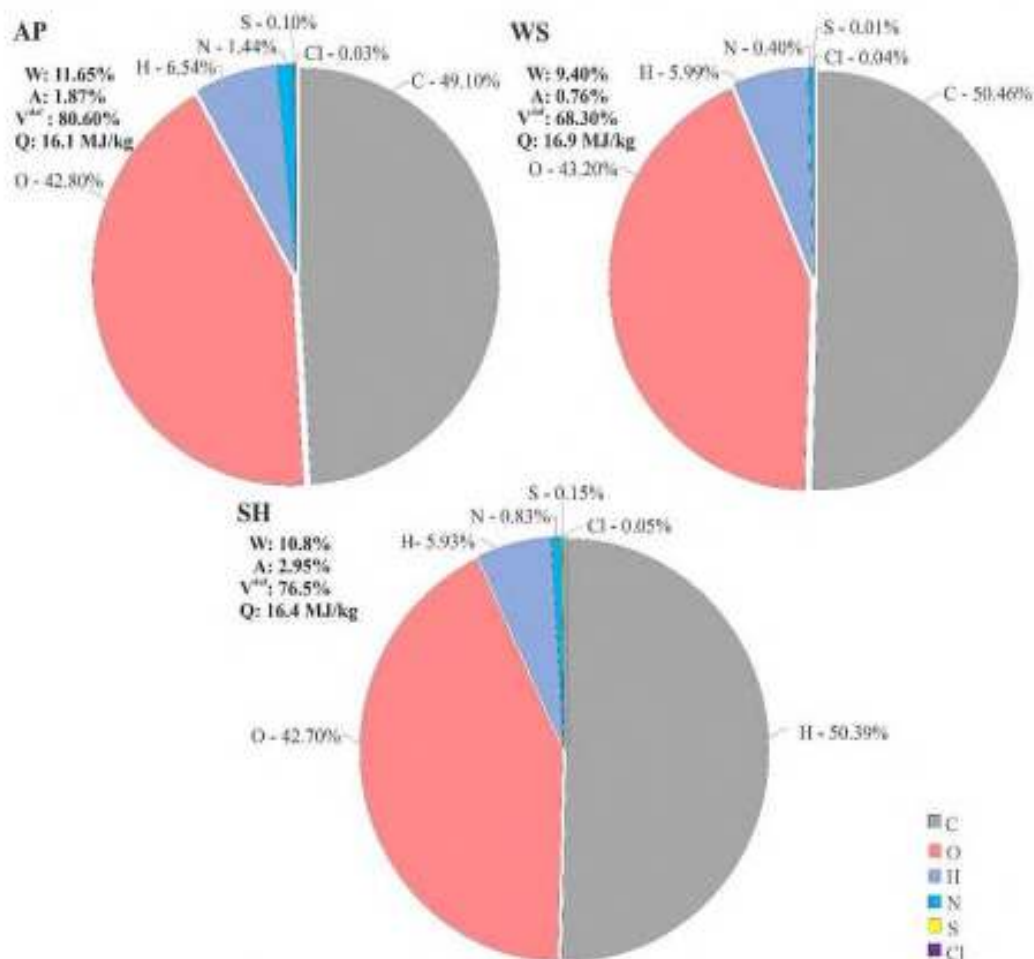


Fig. 1 Average values (dry matter) of basic parameters of biomass

The chemical composition of biomass used for energy purposes is qualitatively the same as that of hard coal. The differences that occur between the tested samples are based on the different proportions of individual elements and chemical compounds they consist of. The reason for such biomass composition is the high content of volatile matter, and thus high reactivity. In the elemental chemical composition of biomass, C, O, H, N, S and Cl appear in descending order. The presence of sulphur, nitrogen, and chlorine in biomass is undesirable due to their harmful effects on the natural environment. Additionally, chlorine and sulphur corrode the furnaces in which they are burned.

Chemical composition of ashes

The chemical oxide composition of ashes from combustion of biomass differs depending on its type. Ash samples from combustion of AP biomass are characterized by a higher concentration of main elements compared to WS and HS

biomass (Fig. 2), which can be ranked as follows: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{SO}_3 > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$.

Low concentrations of CaO , K_2O and P_2O_5 in relation to AP and SH biomass ash were determined in WS biomass ash. In this ash sample, the lowest ash content was also determined—0.76% (Fig. 1). Zajac et al. (2018) determined very low concentrations of Ca, Fe, K and P in samples of apple pomace, walnut shell and sunflower husk ash samples. Vassilev et al. (2014) and Hills et al. (2020) determined a high concentration of potassium in ashes from walnut shells and sunflower husks, which proves the different composition of the same type of biomass. Vassilev et al. (2014) found the highest concentration of K_2O in ashes from firing of sunflower husks and walnut shells, 49.84% and 49.33%, respectively. The high aluminium content in AP and WS biomass ash samples is probably due to environmental conditions, mainly soil and atmosphere pollution. In urban agglomerations, it was found that the chemical composition



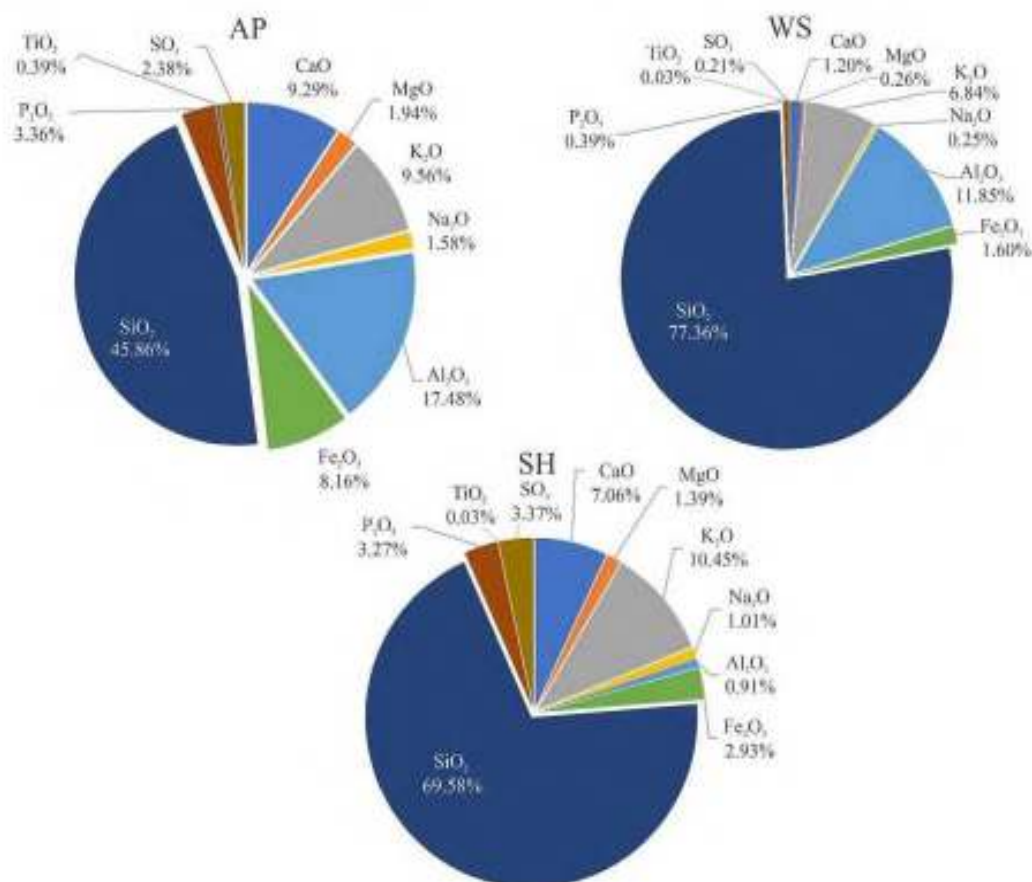


Fig. 2 Average concentrations of primary elements (%) in samples of ashes from biomass combustion at a temperature of 400 ± 15 °C

of dusts includes, among others, aluminium and iron which come from firing fossil fuels and from rail transport. The very high content of SiO₂ in biomass ash is partly related to contamination of the biomass via soil and emissions from combustion.

The chemical composition of biomass ashes is influenced by factors, such as the type of biomass, the use of artificial fertilizers for cultivation, the growing process and conditions, moisture content, land contamination, soil type, pH, geographical location—e.g. proximity to the sea or distance from the source of pollution (highways, industry, fuel combustion), biomass combustion (fuel preparation, firing technique and conditions), collection, transport and storage of biomass, and inorganic components present in fired biomass (Vassilev et al. 2013; 2014; Gianoncelli et al. 2013). An important factor influencing the composition of biomass ashes is the relatively low melting point (Gianoncelli et al. 2013). Despite variations in the chemical composition of biomass ashes, the fuel type remains the most critical factor for a specific combustion technique. Depending on the temperature and heating rate that the test material reaches,

significant differences can be observed in the chemical composition of ashes from the agricultural and food industry (Gawlicki et al. 2018).

Ashes from biomass combustion may contain various concentrations of PTEs, e.g. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn (Mirowski et al. 2018; Berra et al. 2019; Cuenca et al. 2013), depending on its kind. Figure 3 presents the results of analyses of PTE concentrations in ashes from combustion of biomass.

AP and SH biomass ashes are enriched with potentially toxic elements compared to the WS biomass ash samples. Ash from AP biomass contains higher concentrations of Zn, Cu, Ni, U and Th, while ash from SH biomass—of As, Cr, Pb and Tl (Fig. 3). Higher concentrations of As (28.7–55.7 mg/kg), Ni (63.8–241 mg/kg) and Pb (186–328 mg/kg) were determined in samples of ashes from AP, WS and SH biomass, compared to the data available in the literature (Table 1) (Vassilev et al. 2010, 2012, 2013; Zajac et al. 2018, 2019; Queirós et al. 2020). The Tl content cannot be compared with the literature data due to the lack of such data. If we compare the mean values of Zn, Pb, Ni, and

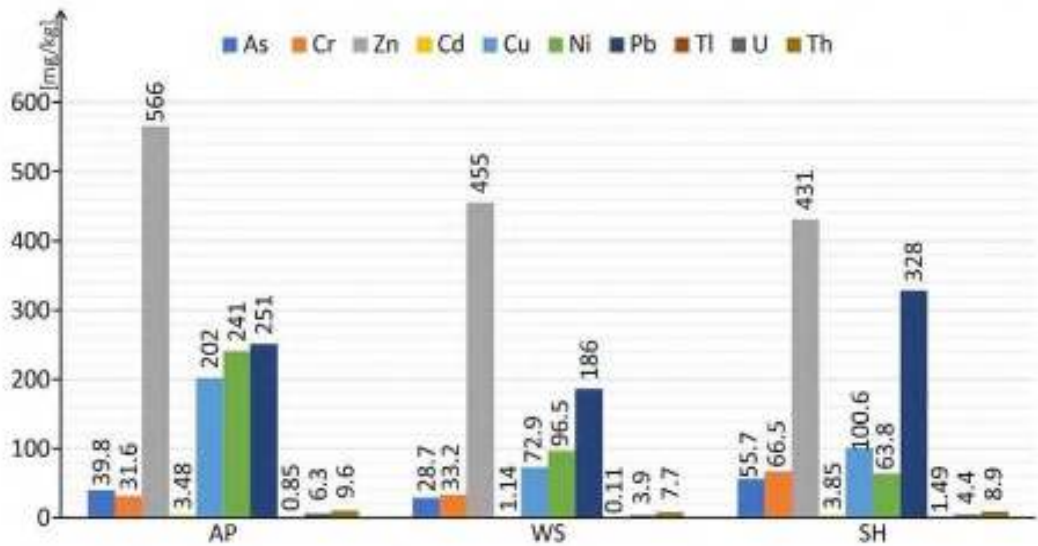


Fig. 3 Average concentration of PTEs (mg/kg) in ashes from combustion of biomass

Table 1 PTE value in ashes from biomass combustion, according to various authors

Sample	As	Cr	Zn	Cd	Cu	Ni	Pb	Tl	U	Th
Literature data ¹⁻³ AP	1.72	10.6–50.9	89–492.3	Nd	582	42–76.1	6.5–13.8	nd	nd	nd
Literature data ¹⁻³ WS	0.12	50.1–167	89.2–110	Nd	202–477	42–60	6.5	nd	nd	nd
Literature data ¹⁻⁴ SH	0.13	37.6–167	18.1–338	Nd	6.2–465	55.7–76.1	7.01–7.5	nd	nd	nd

nd No data

¹Zajac et al. (2018); ²Queirós et al. (2019); ³Vassilev et al. (2013); ⁴Zajac et al. (2019)

Cu concentrations in samples of biomass ashes, we find that their order is as follows—AP and WS: Zn > Pb > Ni > Cu, SH: Zn > Pb > Cu > Cr. In the case of biomass cultivated on polluted sites, the concentration of various elements in ash (temperature of experimental ashing: 475 °C) could be very high, e.g. Zn above 1 wt%, Pb up to 2800 ppm (Michalik et al. 2013). Data regarding the chemical composition of the ashes obtained from the literature sources should be approached with caution since the chemical composition of the ashes from biomass combustion may significantly differ, even when plants of the same species are burned.

Biomass ash toxicity indicator

In the ashes of some PTEs (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, and Zn), toxicity indices were calculated using the modified formula of Cruz et al. (2019) (1):

$$BATI = \frac{BATI_{max} - PTE}{BATI_{max}} \quad (1)$$

where $BATI_{max}$ —limit value for potentially toxic elements: Cd (0.7 mg/kg), Cr and Cu (70 mg/kg), Pb (45 mg/kg), Ni (25 mg/kg), Zn (200 mg/kg) (Cruz et al. 2019); PTE—amount

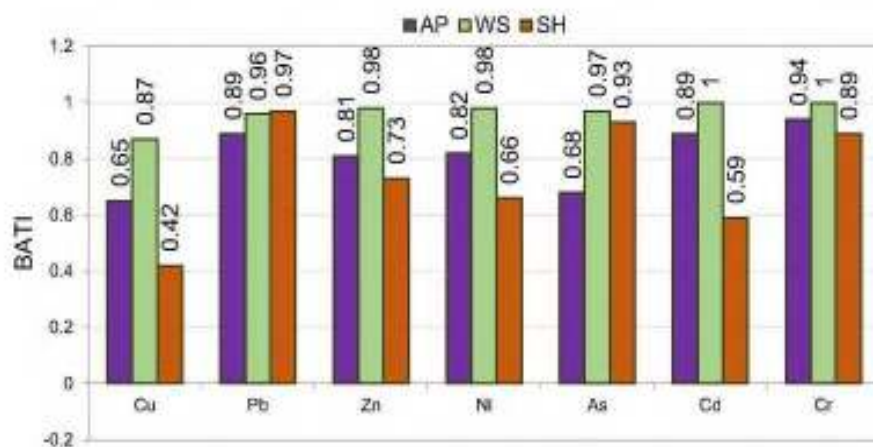
of the potentially toxic element in the sample; Higher BATI indices were determined in the WS (−1) ash sample, except for Cu (0.87) (Fig. 4). In the ash samples from the SH biomass, lower indicators of the toxic elements, mainly Cu, Cd and Ni, were determined, and in the AP ash sample—arsenic. Negative values of the toxicity index indicate that it is not possible to deposit such ash in the environment.

Emission of pollutants to the atmosphere

In the National Centre for Balancing and Management of Emissions (KOBIZE) (Poland), product indicators are developed for the emission of individual pollutants per unit of electricity production. The indicators can be used, among others, to calculate the achieved reduction of pollutant emissions or to assess the emission intensity of an installation against the average national indicator.

The total amount of emissions includes emissions reported to the National Database on emissions of greenhouse gases and other substances from fuel firing installations that in 2021 produced only electricity, or electricity and heat. All fuels, including renewable ones, reported to the National Database as used in firing processes and

Fig. 4 Values of the toxicity indicator (BATI) in ashes from biomass combustion



responsible for the emissions of the pollutants under consideration, were taken into account.

Estimated emission values (E) of total dust, PM10 and PM2.5 were calculated for the tested samples. These estimations were calculated to determine the emissions of total dust, PM10, and PM2.5, with the goal of indicating the type of biomass with the best parameters for the combustion process. The formula (2) provided by the National Centre for Atmospheric Balancing and Pollution (KOBIZE), Poland, (2021) was used. The amount of emissions was calculated per unit of energy (1GJ) on the basis of the following relationship:

$$E = B \cdot W_0 \cdot W \text{ [kg]} \quad (2)$$

where E —emission of substances [kg], B —fuel consumption [Mg], W_0 —fuel calorific value [MJ/kg], W —emission factor [g/GJ] according to the report by KOBIZE (2021), for small furnaces with a nominal heat output ≤ 0.5 MW (traditional furnaces with manual fuel feed)

Emission factors given by KOBIZE include parameters, such as total dust, PM10, PM2.5, CO_2 , CO , NO_x/NO_2 , SO_x/SO_2 and benzo(a)pyrene, and relate to traditional furnaces with manual fuel feed with nominal heat output ≤ 0.5 MW.

Total dust, PM10 and PM2.5 emissions from firing of AP, WS and SH biomass are at a similar value level (Table 2). The primary emission standard for domestic boilers is the PN-EN 303-5:2012-09 (2021) standard. This standard establishes emission classes, with Class 5 being the most stringent. Carbon monoxide, tar, dust emissions, and the minimum required efficiency are standardized. When solid biomass combustion contributes to the PM already present in the ambient air from other sources, it can lead to adverse health effects. Inhalable PM smaller than $10 \mu\text{m}$ (PM10) is a crucial indicator of the health impacts of air pollution. There is strong evidence indicating that exposure to PM10 and PM2.5 can cause cardiopulmonary and cardiovascular

Table 2 Estimated emission of dust pollutants (kg) to the atmosphere from combustion of biomass at a temperature of $400 \pm 15^\circ\text{C}$

Contamination	W^1 [g/GJ]	E [kg]/Mg		
		AP	WS	SH
Total dust	80	1.23	1.35	1.31
PM10	76	1.22	1.28	1.25
PM2.5	76	1.22	1.28	1.25
W [MJ/kg]		16.1	16.9	16.4

¹ KOBIZE (2021)

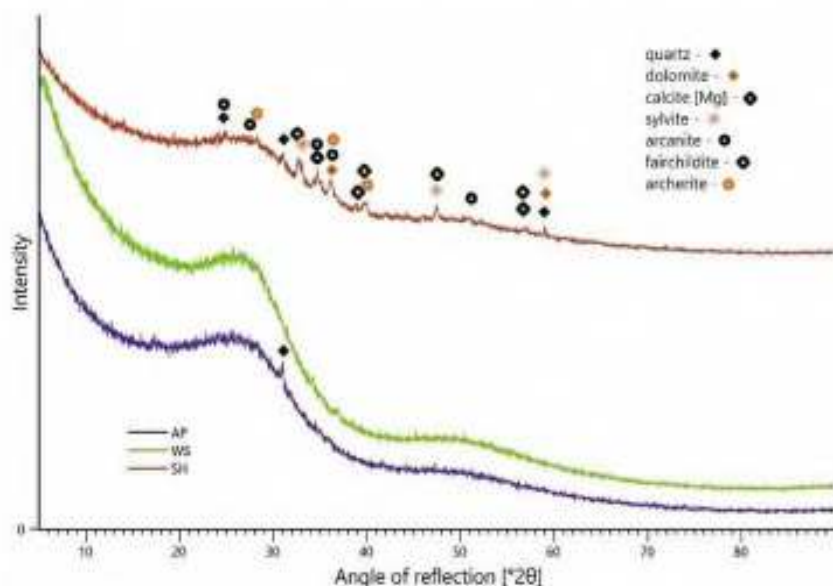
diseases, ultimately resulting in higher mortality rates (Nussbaumer 2017).

Mineral and phase composition of ashes from combustion of biomass

The identification of minerals by X-ray diffraction in the tested ash samples from combustion of biomass was made difficult by the high content of unburned organic matter and a very large number of peaks on diffractograms that overlap each other.

The most diverse in terms of minerals is the ash from combustion of sunflower husks (SH), in which quartz [SiO_2], dolomite [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$], calcite [CaCO_3] containing Mg, sylvite [KCl], arcanite [K_2SO_4], fairchildite [$(\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$] and archerite [$(\text{K}_2\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$] were determined. Amorphous substance (unburned carbonaceous and glassy substance) and quartz (sample AP) were determined in WS and AP ashes samples (Fig. 5). Minerals such as quartz, calcite, arcanite, fairchildite, and archerite are common in the mineral composition of biomass ashes. The only difference is the amount of biomass ash present in individual samples. Differences in the mineral composition of ashes primarily occur due to the type of biomass. The inorganic amorphous

Fig. 5 Diffractograms and mineral composition of AP, WS and SH biomass ash



phase in the ashes can lead to their greater leachability, thus limiting their economic use.

The differences in the phase composition result mainly from the type of fired biomass, which is also confirmed by the morphology of the analysed ash particles and their aggregates. Porous and fibrous forms were rarely observed, as presented in their research by Gowman et al. (2019).

Figures 6, 7 and 8 show examples of the morphology of the determined solid ash particles from combustion of biomass.

In the sample of ashes from the combustion of apple pomace (AP), quartz grains, the size of which did not exceed 50 μm (Fig. 6A), aggregates consisting of archerite and iron oxides (Fig. 6B) (the percentages of potassium, phosphorus, and oxygen indicate the presence of archerite. The rest of the substance is hydrogen and nitrogen) and spherical forms of iron oxides with aluminosilicates (Fig. 6D) were observed. The K and Mg phosphate grains also exist in single forms (Fig. 6C), and their size does not exceed 50 μm .

Fig. 6 SEM image showing phase in ash from biomass apple pomace combustion: **A** quartz, **B** a mixture of archerite and iron oxides, **C** K and Mg phosphate (spherical form); **D** a spherical shape of iron oxides (bright ball) and aluminosilicates

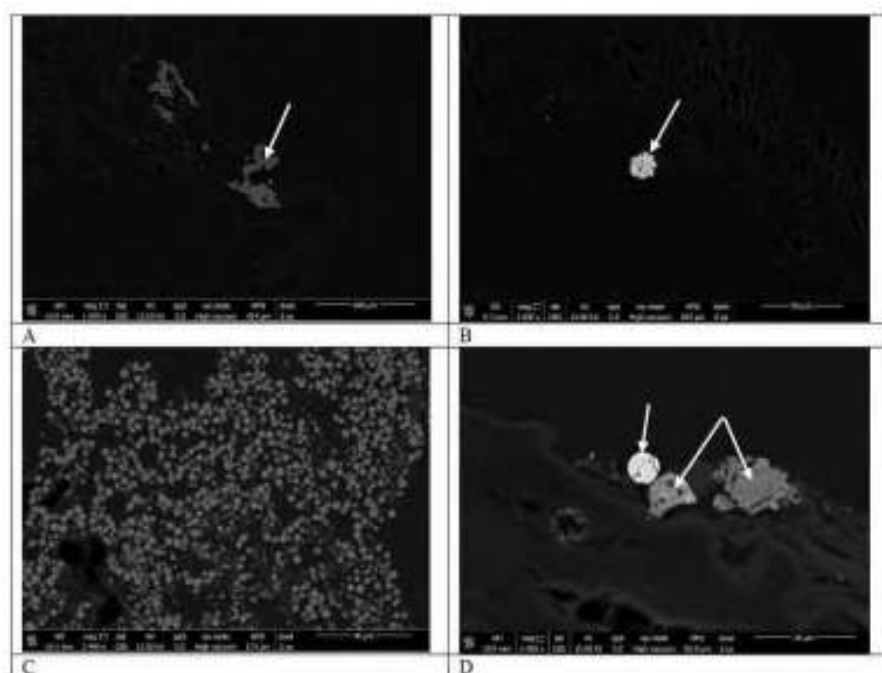


Fig. 7 SEM images of particles in ash from combustion walnut shell biomass at $400 \pm 15^\circ\text{C}$

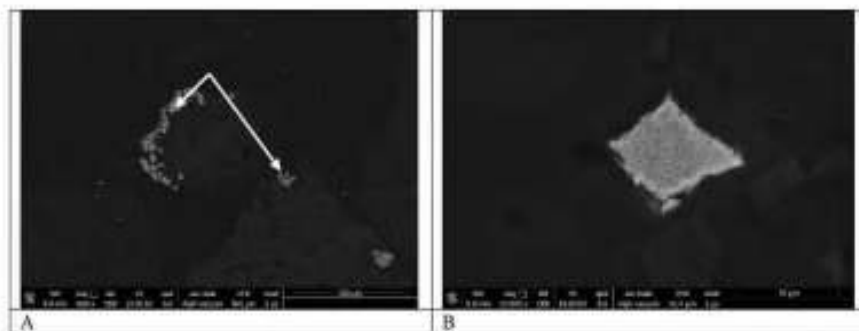


Fig. 8 SEM image showing phase in ash from biomass sunflower husk combustion: **A** a spherical form of iron oxide; **B** tissue structure with sylvite; **C** magnesium silicate; **D** tissue structure with lime

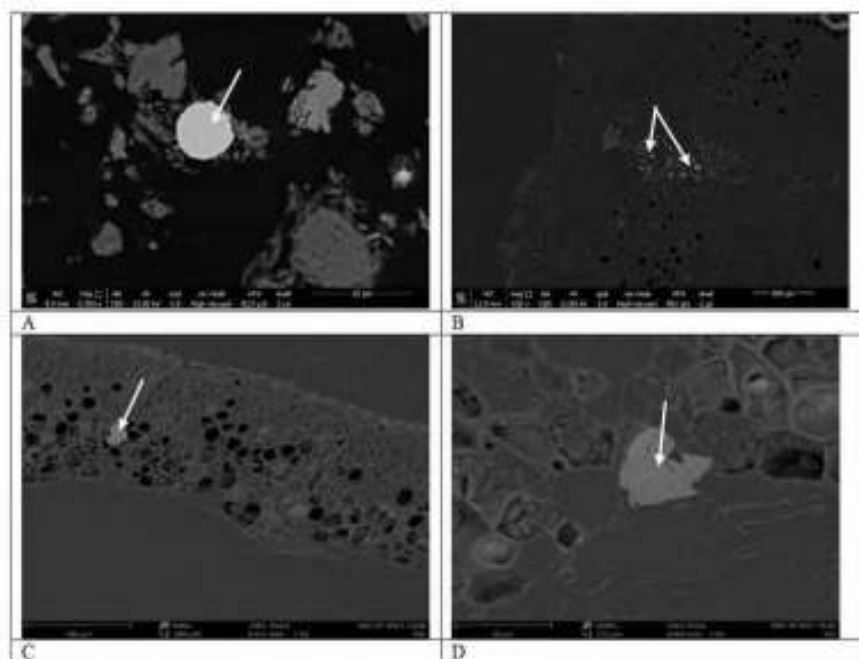


Figure 7 shows grains of quartz (Fig. 7A) and magnesium calcite (Fig. 7B) which were most commonly observed in the walnut shell (WS) ash. The sample was difficult to analyse in scanning electron microscopy, because most of the analysed ash particles are very small (up to $1\ \mu\text{m}$).

Figure 8 presents exemplary images of mineral phases observed in ash from the combustion of sunflower husks (SH). This sample is the most diverse in terms of the morphology and phase composition of ash particles. Tissue structures were more frequently observed in this ash sample.

Figure 8A shows a spherical form of iron oxide with a diameter of about $12\ \mu\text{m}$; mainly iron oxides with sizes up to $5\ \mu\text{m}$ were observed. Sylvite (Fig. 8B) has a form of crust and fills the edges of the tissue structure. Magnesium silicate (Fig. 8C) observed in the ashes from combustion of

SH biomass is most often crushed and has irregular forms. There is a large amount of unburned tissue in the SH ash sample with CaO (lime) (Fig. 8D) and K_2O .

Conclusion

Ashes from the combustion of biomass differ in their chemical and mineral composition. Apple pomace ash (AP) contains higher nitrogen content (1.58%). The presence of significant amounts of elements (chlorine, sulphur and alkali elements—Na, K, Mg) in biomass raw materials may pose a threat to the heating system (observations during the experiment).

The type of analysed biomass influences the content of PTEs in ash. Higher concentrations of Zn, Cu, Ni, U and Th were determined in ash from AP biomass, and As, Cr, Pb and Tl in ash from SH biomass. The analysis of PTE concentrations in ashes from agricultural and food biomass indicates that the use of such biomass may be challenging in individual home furnaces due to elevated concentrations of certain elements. These results are obtained from the laboratory production of ashes and may show some differences from those produced in home furnaces. It is recommended to include a larger sample size and survey data on exposure to ashes from agri-food biomass.

The calculated values of total dust emissions, PM₁₀ and PM_{2.5}, are very similar for ashes from agri-food biomass. A characteristic feature of biomass is its high content of volatiles (68.3–80.6%) and high reactivity. As a consequence, there is a higher proportion of emitted PM₁₀ and PM_{2.5} dust particles. An unfavourable feature of biomass is its variable moisture content, which depends on the type of biomass (from 9.4 to 11.6%), which also affects the combustion processes.

Minerals such as quartz, calcite, arcanite, fairchildite, and archerite are common in the mineral composition of biomass ashes. The only difference is the amount of biomass ash present in individual samples. Scanning electron microscopy analyses showed differentiation of morphological forms of biomass ash particles (the largest in AP and WS biomass ash).

The variability in the chemical and mineral composition of ashes from the combustion of biomass indicates the need to continue research because the presence of some mineral phases and the content of PTEs will not always lead to a reduction in environmental burden, e.g. as a result of storing the produced ash.

It is probably possible to increase the share of biomass in the combustion process but under the condition of constant monitoring of the chemical and mineral composition of the produced ash. Low calorific value cannot determine the firing of the tested biomass raw materials in the form of pellets or granules in households, similar to the concentration of some PTEs. Further research in this area should be carried out and the possibility of obtaining biomass from ecologically clean regions should be sought in order to compare the research results. New technological solutions for the firing of such biomass in individual households should also be taken into account in order to reduce the amount of pollutants emitted.

Acknowledgements We are grateful to Junique Justin Nnorom for improving the English of the manuscript.

Declarations

Conflict of Interest The authors have no financial or proprietary interests in any material discussed in this article.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Alves JLF, da Trindade EO, da Silva JCG, Mumbach GD, Alves RF, Barbosa Filho JM, de Athayde-Filho PF, de Sena RF (2020) Lignocellulosic residues from the Brazilian juice processing industry as novel sustainable sources for bioenergy production: Preliminary assessment using physicochemical characteristics. *J Braz Chem Soc* 31(9):1939–1948. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200094>
- Berra M, Mangialardi T, Paolini AE (2019) Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Constr Build Mater* 76:286–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.052>
- Burg P, Ludín D, Rutkowski K, Krakowiak-Bal A, Trávníček P, Zemánek P, Turan J, Višacký V (2016) Calorific evaluation and energy potential of grape pomace. *Int Agrophys* 30:261–265. <https://doi.org/10.1515/intag-2015-0082>
- Chiyazu I (2014) Liquefaction of sunflower husks for biochar production. In: Mini-dissertation submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Masters of Science in Engineering Science in Chemical Engineering in the School of Chemical and Minerals Engineering of the North-West University (Potchefstroom Campus)
- Cruz NC, Silva FC, Tarelho LAC, Rodrigues SM (2019) Critical review of key variables affecting potential recycling applications of ash produced at large-scale biomass combustion plants. *Resour Conserv Recycl* 150:104427. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104427>
- Cuenca J, Rodríguez J, Martín-Morale M, Sánchez-Roldán Z, Zamorano M (2013) Effects of olive residue biomass fly ash as filler in self compacting concrete. *Constr Build Mater* 40:702–709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.101>
- Gawlicki M, Jarosz-Krzemińska E, Poluszyńska J (2018). Popioły ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych. *Prace ICIMB* 34:7–19. ISSN 1899-3230
- Gianoncelli A, Zaeco A, Struis RPWJ, Borgese L, Depero LE, Bontempo E (2013) Fly ash pollutants, treatment and recycling. In: Lichtfouse E, Schwarzbauer J, Robert D (eds) Pollutant diseases, remediation and recycling. Environmental chemistry for a sustainable world 4, Springer, Cham
- Gowman AC, Picard MC, Rodriguez-Arbe A, Misra M, Khalil H, Timmanagari M, Mohanty AK (2019) Physicochemical analysis of

- apple and grape pomaces. *BioResources* 14(2):3210–3230. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3210-3230>
- Grompone MA (2005) Sunflower oil. *Bailey's industrial oil and fat products*, 6th edn. Wiley, Hoboken
- Guardia L, Suárez L, Querejeta N, Rodríguez Madiera R, Suárez B, Centeno TA (2019) Apple waste: a sustainable source of carbon materials and valuable compounds. *ACS Sustain Chem Eng* 7(20):17335–17343. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04266>
- GUS—Statistical yearbook of the republic of Poland (2021) Poland, Warsaw. ISSN 1506-0632
- Hills CD, Tripathi N, Singh RS, Carey PL, Lowry F (2020) Valorisation of agricultural biomass-ash with CO₂. *Sci Rep* 10:13801. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70504-1>
- Isemin RL, Klimov DF, Mikhalev AV, Muratova NS, Nebyvaev AV (2020) Study of oxidative torrefaction process of sunflower husks. *Chem Eng Trans* 80:331–336. <https://doi.org/10.3303/CET20.82056>
- Jahanban-Esfahlan A, Jahanban-Esfahlan R, Tabibiazar M, Roufigarinejad L, Amarowicz R (2020) Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia* L.) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *RSC Adv* 10:7026. <https://doi.org/10.1039/c9ra10084a>
- Kaluzyński M, Jabłoński S, Kaczmarek J, Świątek Ł, Pstrowska K, Łukaszewicz M (2017) Technological aspects of sunflower biomass and brown coal co-firing. *J Energy Inst*. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2017.06.003>
- Kienzl N, Margaritis N, Isemin N, Zaychenko V, Strasser Ch, Kourkoupas DS, Grammelis P, Limov D, Larina O, Sytchev G, Mikhalev A (2021) Applicability of torrefied sunflower husk pellets in small and medium scale furnaces. *Waste Biomass Valor* 12:2579–2596. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01170-7>
- KOBIZE—National Centre for Atmospheric Balancing and Pollution. (2021) Report, Poland (in Polish)
- Llamas ADG, Guo N, Li T, Gebert R, Umeki K (2022) Rapid change of particle velocity due to volatile gas release during biomass devolatilization. *Combust Flame* 238:111898. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111898>
- Maj G, Krzaczek P, Kurane A, Piekarski W (2017) Energy properties of sunflower seed husk as industrial extrusion residue. *Agric Eng* 21(1):77–84. <https://doi.org/10.1515/agriceng-2017-0008>
- Masiarz E, Kowalska H, Bednarska M (2019) Wykorzystanie wyłoków roślinnych jako źródła białka pokarmowego i innych składników w kreowaniu właściwości prozdrowotnych, sensorycznych i technologicznych pieczywa. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 1:103–107 (in Polish)
- Michalik M, Pogrzeba M, Wilezyńska-Michalik W (2013) Biomass combustion—a possible source of environmental pollution? Goldschmidt 2013 Conference Abstracts, Mineral Mag 77(5):1753
- Miladinović MR, Zdrnić MV, Veljović DN, Kristić JB, Banković-Ilić IB, Veljković VB, Stamenković OS (2020) Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production. *Renew Energy* 147(1):1033–1143. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.056>
- Mirowski T, Mokrzycki E, Uliasz-Bocheńczyk A (2018) Energetyczne wykorzystanie biomasy. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energi Polskiej Akademii Nauk (IGSMiE PAN), Kraków, p 167 (in Polish)
- Nussbaumer T (2017) Aerosols from biomass combustion. Technical report on behalf of the IEA Bioenergy Task 32
- Nwosu JN, Udezor IO, Ogueke CC, Onuegbu N, Omeire GC, Egbueri IS (2014) Extraction and utilization of pectin from purple star-apple (*Chrysophyllum cainito*) and African star-apple (*Chrysophyllum delevoyi*) in jam production. *Austin J Nutr Food Sci* 1(1):1003
- Özyüğüran A, Yaman S (2017) Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. *Energy Procedia* 107:130–136. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.149>
- Perea-Moreno MA, Manzano-Agugliaro F, Perea-Moreno AJ (2018) Sustainable energy based on sunflower seed husk boiler for residential buildings. *Sustainability* 10(10):3407. <https://doi.org/10.3390/su10103407>
- PN-EN ISO 16948:2015-07 (2015) Solid biofuels – Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. ICS: 75.160.40 Biofuels
- PN-EN 303-5:2021-09 (2021) Heating boilers—Part 5: heating boilers for solid fuels, manually and automatically stoked, nominal heat output of up to 500 kW—terminology, requirements, testing and marking. ICS: 91.140.10-Central heating systems
- PN-EN ISO 16994:2016 (2016) Solid biofuels—determination of total content of sulfur and chlorine. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- PN-EN ISO 18135:2017-06 (2017) Solid biofuels—Sampling. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- PN-EN ISO 18122:2016-06 (2016) Solid biofuels—Determination of ash content. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- PN-EN ISO 18123:2016-01 (2016) Solid biofuels—Determination of volatile matter content. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- PN-EN ISO 18134:2017-03 (2017) Solid biofuels—Determination of moisture content—dryer method. Part 2: Total moisture—simplified method. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- PN-EN ISO 1823:2017-07 (2017) Solid biofuels—determination of calorific value. ICS: 27.190 Biological sources and alternative sources of energy 75.160.40 Biofuels
- Queirós CSGP, Cardoso S, Lourenço A, Ferreira J, Miranda I, Lourenço MJV, Pereira H (2020) Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Convers Biorefin* 10:175–188. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00424-2>
- Savage GP (2001) Chemical composition of walnuts (*Juglans regia* L.) grown in New Zealand. *Plant Foods Hum Nutr* 56:75–82. <https://doi.org/10.1023/a:1008175606698>
- Sharapov AM (2013) Conversion of biofuel boilers. *Heat Supply News Magazine* No. 12:160. https://www.roste.plo.ru/Tech_stat/stat_shabl-on.php?id=3186
- Sprichez C, Lunguleasa A, Croitoru C (2019) Ecological briquettes from sunflower seed husk. In: *E3S Web of Conferences*, vol 80, pp 01001. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198001001>
- Tamelow B, Mafafak J, Velebi J, Gendek A, Aniszewska M (2021) Energy utilization of torrefied residue from wine production. *Mater* 14(7):1610. <https://doi.org/10.3390/ma14071610>
- Tarko T, Duda-Chodak A, Bebak A (2012) Aktywność biologiczna wybranych wyłoków owocowych oraz warzywnych. *Zywność Nauka Technologia Jakość—Food Sci Technol Quality* 4(83):55–65 (in Polish)
- U.S. Department Agriculture 2020/2021. <http://www.worldagriculturalproduction.com> (accessed on 10 September 2022)
- Vassilev S, Baxter D, Andersen L, Vassileva CG (2010) An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* No 89:913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>





© 2025. The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International Public License (CC BY SA 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode>), which permits use, distribution, and reproduction in any medium, provided that the article is properly cited.

Assessment of pollution by potentially toxic elements of agri-food biomass combustion ashes under different temperature regimes

Joanna Adamczyk*, Danuta Smółka-Danielowska

University of Silesia, Katowice, Poland

*Corresponding author's e-mail: joanna.adamczyk@us.edu.pl

Keywords: agri-food biomass, ash, potentially toxic elements, pollution indicators

Abstract: The article discusses the influence of temperature on the quality of ash produced from the combustion of biomass from the agri-food industry, as well as its content of potentially toxic elements (PTE) such as Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Se, and Zn. Geochemical indicators, including E (Emission factor of metals into the atmosphere), Cf (Contamination factor for individual toxicity metals), PLI (Pollution load index), and DC (Degree contamination), were calculated in relation to the potentially adverse environmental impact of biomass fuels.

Introduction

Bio-waste and its utilization have been increasing enormously due to the generation and management practices aimed at creating a cleaner environment (Piechota et al. 2023). The rising energy demand, dwindling reserves of non-renewable fuels, and emissions from combustion have promoted the consideration of agri-food biomass as a viable energy source. Biomass, due to its availability and potential environmental benefits, plays a key role in the energy balance, particularly owing to its positive impacts on the natural environment and local economies. Various agricultural and forest-derived products, as well as residues from the timber industry, are suitable for highly efficient combustion in specially adapted boilers. Other biomass sources include straw, paper waste, cyanobacteria, industrial waste, detergents, household waste, aquatic plants and microalgae. So-called edible biomass sources include peanuts, sugar cane, soybeans, wheat, rapeseed and corn, while non-edible biomass sources include cooking oil, agricultural waste, industrial waste and microalgae (Gani et al., 2022).

In response to the energy crisis, there is a high demand for alternative – e.g. fuel sources to coal, particularly in individual households. The adoption of green technologies can significantly mitigate greenhouse gas emissions compared to conventional, non-environmental technologies (Hayford et al. 2023). Despite Poland's substantial reserves of hard coal, alternative heating methods have been increasingly adopted in recent years.

Biomass-fired boilers, in particular, have gained significant popularity among individual consumers. As large quantities of firewood are consumed in households, there is a growing

need for a gradual transition from wood-based biomass to agricultural waste biomass.

However, the rational utilization of non-forest biomass requires a prior assessment of its fuel properties, including the determination of potential emissions of toxic elements into the atmosphere. Emissions are heavily dependent on the type of biomass burned, the combustion technology used, and boiler operation (EMEP/EEA 2019). Open biomass burning could pose a significant risk to human health by negatively impacting air quality (Mehmood et al., 2022).

It should be noted that the burning of biomass also causes the emission of pollutants into the environment (Uliasz-Bocheńczyk et al., 2021). Partial combustion co-combustion with coal and waste are sources of emissions, including particulate matter (PM), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NOx) and volatile organic compounds (VOCs) such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Klyta et al., 2023).

Pellets derived from plant-based waste are known for emitting the least amount of pollutants. In 2018, nearly half of domestic households in the country (45.4%) used solid fuel heating devices, primarily coal (GUS 2019).

The most common form of non-wood biomass used in households was processed wood (e.g., briquettes, pellets), accounting for 0.9%. Less commonly utilized were crops from energy plantations and straw, with agricultural waste fuels accounting for just 0.09% (GUS 2019). Global energy use from biomass sources is approximately 10-14%, reaching 90% in rural areas, while in urban areas, biomass energy is used in about 40% of cases (Gani et al., 2022).

The use of natural resources is closely aligned with both European Union and national legal regulations, which play a significant role in the supply of resources for renewable

energy production (Molo 2016). It is estimated that biomass combustion worldwide may generate approximately 476 million tons of ash annually (Odzijewicz et al. 2022).

Worldwide production of walnuts in shells ranges from 2 million to 3.7 million tons per year, depending on various sources (Miladinović et al. 2020; Queirós et al. 2020). In Poland, walnut harvests amount to approximately 1,000 tons (GUS 2023).

The demand for fruit and processed products continues to grow each year. During the production cycle, vast amounts of fruit waste are generated due to their inedibility and perishable nature, which significantly burdens the environment (Leong and Chang 2022). In Poland, apple pomace is primarily processed into cattle feed or used in spirit production. It is also used in the production of diet drinks, wines, fruit teas, ice cream, lozenges, snacks, dietary supplements, meat products, and instant products, as well as in confectionery production, where it increases the content of polyphenolic compounds and fiber. (Masiarz et al. 2019).

Pellets made from sunflower husks are often used in coal-fired power plants due to its high calorific value (21 MJ/kg), relatively low chlorine content, and resistance to biodegradation (Chiyanzu 2014; Kalużyński et al. 2018; Zajemska et al. 2017). In Poland, depending on the apple variety and the processing method employed, the mass of discarded apple pomace ranges from 20% to 25% of the processed raw material, amounting to 0.22 – 0.35 million tons. Cherry pellets, composed of compressed wood and cherry pits (industrial waste), were produced in Poland at a rate of approximately 166 thousand tons in 2021 (GUS 2023). Although cherry pits are not yet a widely used fuel; however, they may potentially become a heating resource in the future.

In Poland's National Plan for Energy and Climate for the years 2021-2030 (Ministry of Energy, Poland 2019), it is projected that the share of energy from renewable sources (OZE) in the power industry will reach 31.8%, with solid biomass contributing 11.5% of this total. So far, biomass combustion methods in Poland have mainly involved co-firing mixtures of forest biomass with coal in grate boilers and fluidized bed boilers, as well as co-firing dust mixtures in pulverized coal boilers.

The study aimed to assess the impact of agri-food biomass type and combustion temperature on the content of potentially toxic elements in the resulting ashes, specifically considering the potential use of biomass in individual home furnaces that lack flue gas dedusting devices. Commercial power plants co-burn biomass, mainly apple pomace and sunflower husks, with hard coal. However, the smallest ash particles can migrate through the chimney and enter the environment, while the stored ashes can affect soil and water quality. From an ecological perspective, it is crucial to understand the content of toxic metals in biomass ash to minimize their release into the environment. The accumulation of toxic metals in biomass ashes reflects their environmental concentration. Therefore, geochemical indicators such as Emission (E), Contamination factor for individual toxicity metals (Cf), Degree of Contamination (CD) and Pollution Load Index (PLI) were also calculated. Biomass (apple pomace, sunflower husks, walnut shells, and pellets from cherry pits and branches) was burned under laboratory conditions at temperatures of $400\pm 15^{\circ}\text{C}$

and $850\pm 15^{\circ}\text{C}$. The basic biomass parameters (ash content, humidity, heat of combustion), granulometric composition, and the concentrations of potentially toxic elements (Cd, Cr, Cu, Ni, Cu, Pb, Zn, and Se) were determined. The research results are intended to help identify the most suitable biomass types for combustion at various temperatures without causing significant environmental risks.

Material and methods

Four types of agri-food industry biomass were analyzed: apple pomace (AP), cherry pellets (branches and pits) (CH), walnut shells (WS), and sunflower husks (SH). The biomass samples were desiccated at 100°C and subsequently pulverized using a cutting mill (SM 100) and an agate mortar. They were then ashed in a sylvite furnace at temperatures of $400\pm 15^{\circ}\text{C}$ and $850\pm 15^{\circ}\text{C}$.

The fundamental elements in the biomass samples were determined: carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), total sulfur (S), chlorine (Cl), and oxygen (O). These analyses were conducted at the Measurement and Research Laboratories for Energy (ENERGOPOMIAR) in Gliwice. The content of C, H, and S was determined using an automatic IR analyzer (PN-EN ISO 16948:2015-07; PN-EN ISO 16994:2016-10). Nitrogen concentration was measured using the calorimetric method (PN-EN ISO 16948:2015-07), chlorine content through ion chromatography (PN-EN ISO 16994:2016-10), and oxygen content was calculated based on material balance ($\text{O} = 100 - (\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{Ash})$). Ash content (PN-EN ISO 18122:2023-05) and total moisture content (PN-EN ISO 18134-2:2017-03) were determined using the gravimetric method. The calorific value of biomass was calculated computationally (PN-EN ISO 18125:2017-07).

The content of potentially toxic elements (PTE), including Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Se, and Zn, was determined using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-MS/OES). These analyses were carried out in Canada by Bureau Veritas. The accuracy of analytical results was verified using standard certified reference materials.

The emission of PTE from biomass combustion was assessed based on emission factors for Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Se, and Zn released into the atmosphere in 2021, in accordance with data from the EMEP (European Environment Agency) report.

Particle size distribution analysis of the ashes was conducted using an Analysette 22 MicroTec analyzer, capable of measuring particle sizes ranging from $0.01 - 2000 \mu\text{m}$, at the Faculty of Natural Sciences in Sosnowiec, Poland).

An attempt was made to evaluate toxic metal contamination in ashes derived from agro-food biomass using statistical methods applicable to environmental geochemistry. Calculations included emission factors (E), contamination factors for individual toxicity metals (Cf), Pollution Load Index (PLI) and the degree of contamination (CD) were calculated.

In this study, toxic metal emission factors (PTE) were calculated for 1 ton of burned biomass, considering its calorific value and the emission factors for the analyzed toxic metals reported in the European Environment Agency (EEA) report (2019). The general formula used to calculate emission levels,

based on the emission factor per unit of chemical energy introduced into the fuel (KOBiZE – The National Centre for Emissions Management, 2023) is as follows (1):

$$E = B \cdot W_0 \cdot W \text{ [mg]} \quad (1)$$

Where:

E – emission of substances [mg], B – biomass consumption [Mg], W_0 – biomass calorific value [MJ/kg], W – emission factor [g/GJ] as defined in the KOBiZE report (2023).

Contamination indices (Cf) for metals in the biomass ash were calculated using the formula (2) (Tomlinson et al. 1980; Gope et al. 2017):

$$Cf = \frac{C_{\text{metal}}}{C_{\text{background value}}} \quad (2)$$

Where:

Cf – contamination factor for individual toxic metals

C metal – concentration of the metal in ash sample

C background value – background concentration of that metal

The Cf values are interpreted as follows:

Cf < 1 low contamination factor (low contamination); $1 \leq Cf < 3$ moderate contamination factor (moderate contamination); $3 \leq Cf < 6$ considerable contamination factor (high contamination); $Cf \geq 6$ very high contamination factor.

The world average concentrations of Cu (45 µg/g), Ni (68 µg/g), Pb (20 µg/g), Cd (0.3 µg/g), As (13 µg/g), Cr (90 µg/g), Zn (90 µg/g), and Se (0.6 µg/g), as reported for shale by Turekian and Wedephol (1961), were used as the background values.

The Pollution Load Index (PLI) for biomass ash was calculated based on the Cf values using the following formula (3) (Gope et al. 2017):

$$PLI = \sqrt[n]{Cf_1 \times Cf_2 \times Cf_3 \times \dots \times Cf_n} \quad (3)$$

It is defined as the n -th root of the product of the Cf values for individual metals (Kebonye et al. 2017).

where:

PLI – Pollution Load Index

$Cf_1, Cf_2, \dots, Cf_n$ – contamination factors for individual metals

The interpretation of PLI is as follows:

PLI = 0 indicates excellence,

PLI = 1 indicates baseline pollutant levels,

PLI > 1 indicates pollution.

Håkanson (1980) introduced a research tool to simplify pollution control through the calculation of contamination

degrees (CD). To determine the contamination degrees of biomass ashes in terms of potentially toxic elements (PTE), the sum of contamination factors (Cf) for toxic metals was calculated using the following formula (4):

$$CD = \sum_{i=1}^{i=n} Cf_{Pb, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Zn, Se} \quad (4)$$

Where:

CD – contamination degree,

Cf – contamination factor for individual toxicity metals.

Håkanson (1980) proposed the following classification for contamination degrees (CD):

CD < 8 low degree of contamination,

$8 \leq CD < 16$ moderate degree of contamination,

$16 \leq CD < 32$ considerable degree of contamination,

$CD \geq 32$ very high degree of contamination, indicating serious anthropogenic pollution.

Basic statistical tests were performed using Microsoft Office Excel 2016. The parameters determining measurement uncertainty included the arithmetic mean ($n=7$) and the standard deviation of the mean. Statistical parameters were calculated for all biomass samples from the agri-food industry. For PTE contents below the detection limit of the method, a value equal to half the detection limit of the respective analytical method was assumed for statistical calculations.

Results and discussion

Elemental analysis of biomass

The average values of essential biomass parameters obtained from the elemental analysis are presented in Table 1. The content of major elements in the ashes exhibits significant variation, with biomass CH containing the highest amount of ash (6.92%). Vamvuka et al. (2020) reported ash content in agri-food biomass to range from 1.4% to 7.3%.

The higher ash content in cherry pit and branch pellets (6.92%) (Table 1) is probably due to the mixture of these raw materials. Previous research on this type of biomass focused on cherry pit pellets or waste in the form of cherry twigs. This ash content of this biomass is higher than that reported in the studies by Rzeźnik et al. (2016) and Zając et al. (2018).

The calorific value of fuel primarily depends on its moisture content and chemical composition, which mainly results from the diverse composition of organic substances extracted from biomass (Postrzednik 2014). The calorific values of the investigated biomass samples fall within a similar range (Table 1).

Table 1. Physical and chemical parameters of agri-food biomass and standard deviation (SD)

Sample / Parameter	AP	CH	WS	SH
Moisture content (%)	11.6 ± 0.21	9.4 ± 0.08	9.4 ± 0.13	10.8 ± 0.25
Ash (%)	1.87 ± 0.04	6.92 ± 0.21	0.76 ± 0.03	2.95 ± 0.13
Calorific value (MJ/kg)	16.06 ± 0.15	16.91 ± 0.29	16.86 ± 0.17	16.35 ± 0.34

AP – apple pomace; CH – cherry pellet; WS – walnut shells; SH – sunflower husks;

Data are presented average value ± standard deviation ($n = 6$, $p = 95\%$)

Table 2. The average values of the elemental analysis parameters of agri-food biomass and standard deviation (SD)

Sample	AP	CH	WS	SH
Parameter (%)				
C	49.10 ± 0.14	46.19 ± 0.17	50.43 ± 0.14	50.39 ± 0.15
H	6.54 ± 0.21	5.78 ± 0.18	5.99 ± 0.13	5.93 ± 0.16
N	1.44 ± 0.23	1.00 ± 0.23	0.40 ± 0.12	0.83 ± 0.03
S	0.10 ± 0.11	0.11 ± 0.11	0.01 ± 0.02	0.15 ± 0.15
Cl	0.026 ± 0.02	0.481 ± 0.28	0.042 ± 0.15	0.051 ± 0.11
O	42.79 ± 0.14	46.44 ± 0.16	43.13 ± 0.16	43.19 ± 0.14

AP – apple pomace; CH – cherry pellet; WS – walnut shells; SH – sunflower husks;

Data are presented average value ± standard deviation (n = 6, p = 95%)

The calorific value of walnut shells is lower than the values reported by Kazimierski et al. (2022) and Zajemska and Musiał (2013). In contrast, the calorific value of sunflower husks is similar to the results found in their studies. Rzeźnik et al. (2016) determined a higher calorific value for crushed cherry pits.

Moisture content in biomass can vary due to several factors, including harvest period, origin, transport, and storage. The moisture content in walnut shells and sunflower husks is slightly higher than that reported by other authors (Gazzali et al. 2013; Zajemska and Musiał 2013; Zając et al. 2018). The moisture content in cherry pellets is 9.4%, which is similar to the results of Jelonek et al. (2021) and Rzeźnik (2018). The average moisture content in apple pomace was 11.6%, which is higher than the value reported by Techera et al. (2024).

The comparatively low standard deviation (SD) values for the analyzed parameters indicate limited variability among the different biomass samples. Table 2 presents the mean values of the fundamental elements that constitute the biomass.

Chlorine, sulfur, and nitrogen are undesirable fuel components due to their harmful effects on the natural environment. Among the main elements, a higher nitrogen content was observed in biomass AP (1.44%) and chlorine content (0.81%) in biomass CH, compared to the other samples (Table 2). The nitrogen content in the tested biomass samples is consistent with the findings of several studies (Dołyńska et al. 2019; Vamvuka et al. 2020; Islamova et al. 2021; Kazimierski et al. 2022). Biomass of agricultural origin often contains higher chlorine levels, which pose a risk of high-temperature corrosion to the steel structural components of boilers (Persson et al. 2007). The use of apple pomace biomass with higher nitrogen content in combustion may increase NO_x emissions into the atmosphere.

Particle size distribution of biomass ashes

The granulometric analysis of the ash was carried out using the laser method with the ALYSEITE 22 from FRITSCH. This method is particularly effective for analyzing very fine

particles, as the standard sieve method may introduce greater error. The particle size of the ash is crucial for atmosphere protection. Ashes from biomass combustion, regardless of biomass type and combustion temperature, typically exhibit a very fine particle size, with particle not exceeding 150 μm.

Figure 1 presents the results of the particle size distribution of biomass ash (Fig. 1 A-B) and cumulative particle size distribution curves (Fig. 1 A1-B1). The largest proportion of the total ash mass consists of particles in the size range of >1 – 50 μm. The percentage of particles within this range in biomass ashes produced at lower temperatures varies from 65.4% (CH) to 80% (AP) (Fig. 1A). In biomass ashes produced at a temperature of 850±150°C, the percentage of particles in the range of >1 – 50 μm is higher, ranging from 78.1% (WS) to 92.5% (AP) (Fig. 1B). The percentage of ash particles larger than 100 μm is slightly higher in ashes produced at a temperature of 400±15°C.

Based on the obtained results, it was found that the ashes formed at a combustion temperature of 850±15°C contain higher concentrations of the determined elements (except for Cd and Se). The very fine grain size of the ashes also contributes to a higher concentration of potentially toxic elements (PTE), which is expected given the small particle size.

Comparing the grain size of ashes from burned biomass is a big problem due to the diversity of presenting research results. However, various authors report that these ashes mainly consist of fine particles (Lanzerstorfer 2015; Cruz et al. 2017; Romero et al. 2017). According to Uliasz-Bocheńczyk et al. (2016), ashes from forest biomass and agricultural waste are primarily composed of particles smaller than 50 μm. The granulometric composition of ash from agri-food biomass further confirms the dominance of fine ash particles.

The results confirmed that laser granulometric analysis provides precise information on the size distribution of the finest particles. The accuracy of this method varies depending on the grain size range of the measured particles, with materials in narrower grain classes being analyzed most accurately.

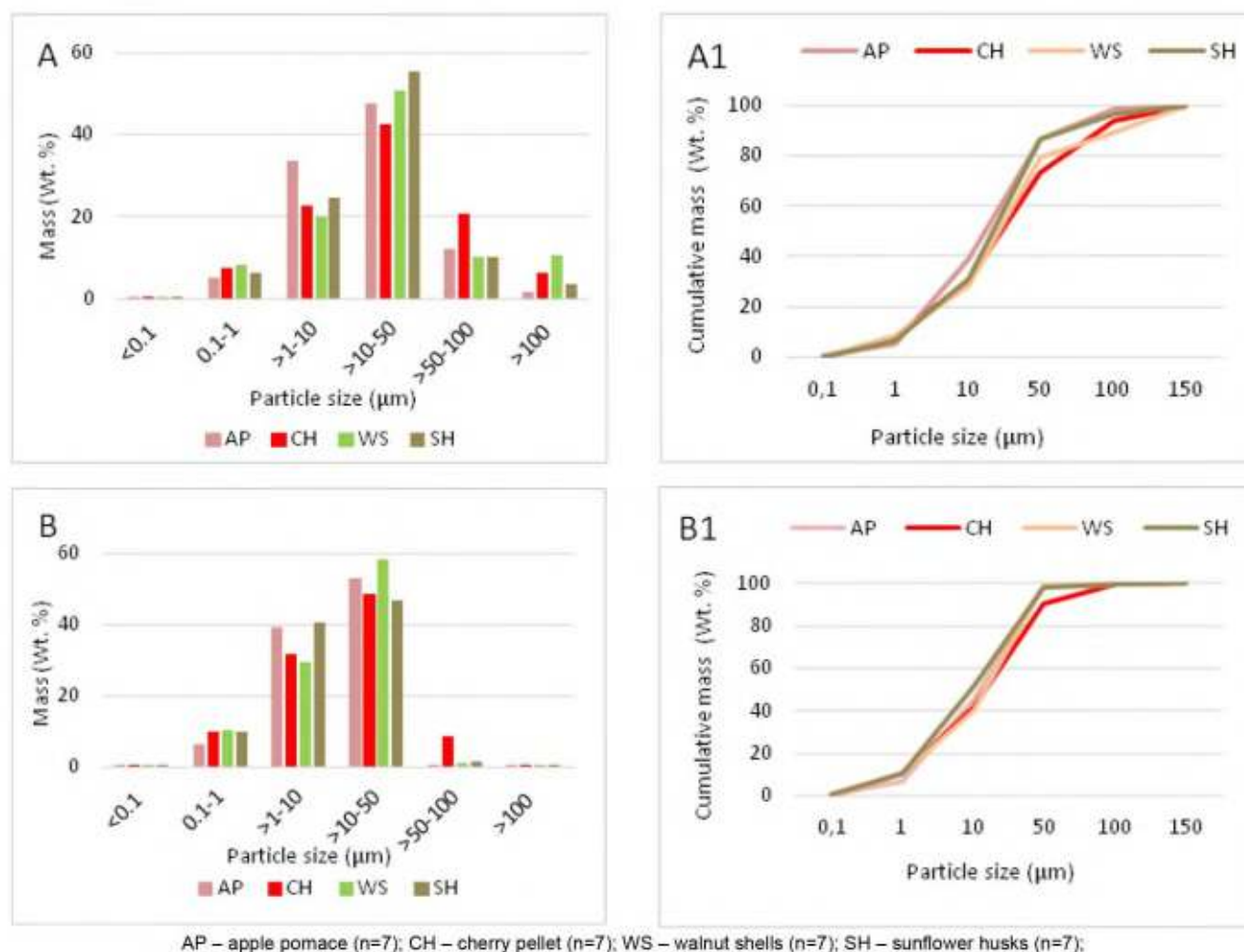


Figure 1 Granulometric composition of the produced ashes: A - particle size distribution and A1 - cumulative curve of the percentage of grain size ($400\pm 15^{\circ}\text{C}$); B - particle size distribution, B1 - cumulative curve of the percentage of grain size ($850\pm 15^{\circ}\text{C}$)

Content of toxic metals in raw biomass and ashes from its combustion

Figure 2 illustrates the concentration values of the analyzed PTE in raw biomass and the combustion products generated under different temperature conditions.

The analysis of PTE concentrations most often focuses on ashes from agri-food biomass. However, more data on the content of toxic metals in raw biomass is needed. Generally, these concentrations are low, as shown by the results for individual elements. Among the analyzed toxic metals, higher concentrations were found only in raw biomass from apple pomace (AP), with Zn (18.5 mg/kg), Cu (13.1 mg/kg), Cr (11.2 mg/kg), and Pb (5.8 mg/kg), being notably higher (Fig. 2).

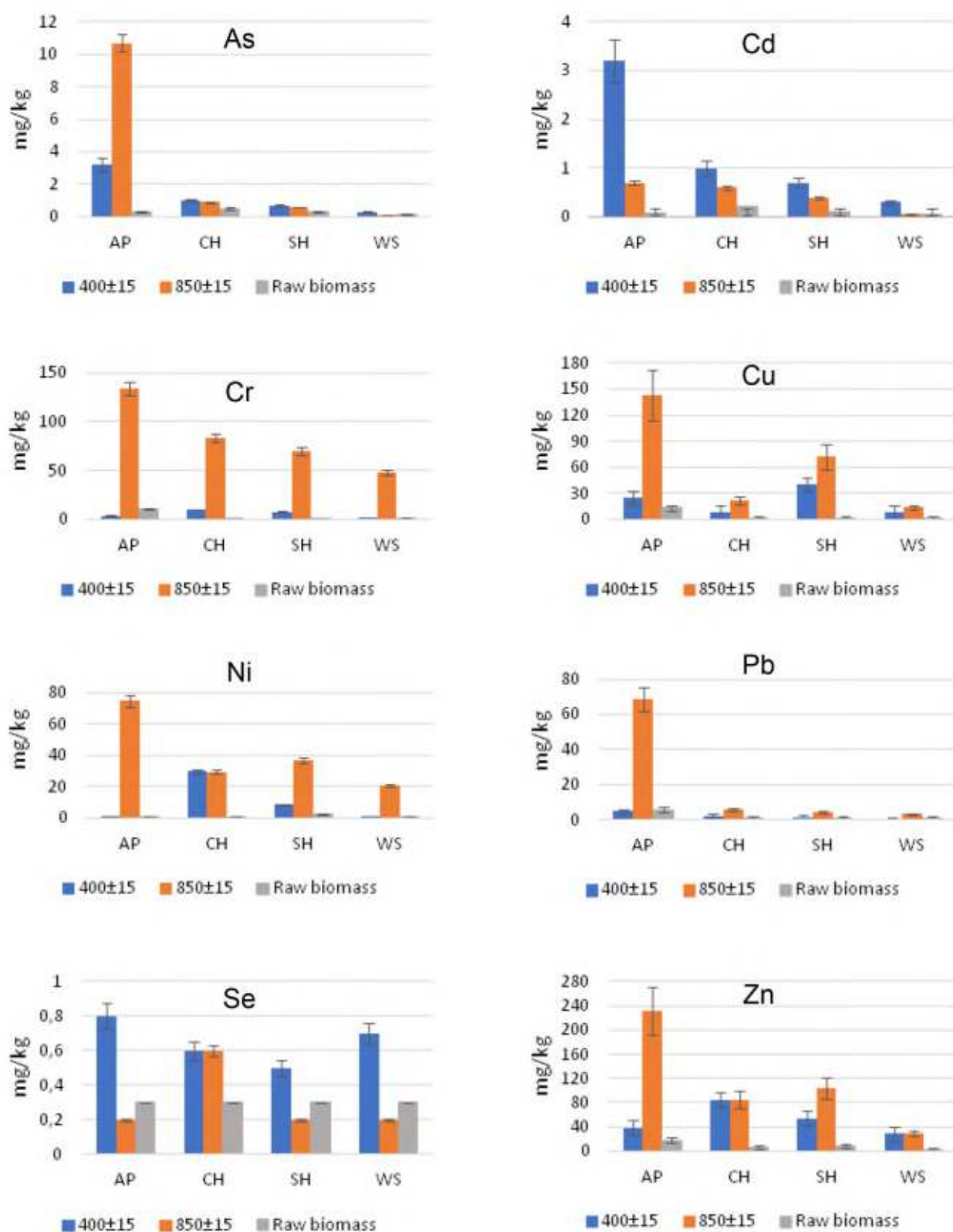
Ashes produced from biomass combustion exhibit greater diversity in toxic metal content. In all high-temperature biomass ashes, regardless of the biomass type, higher concentrations of As, Pb, Ni, Zn, Cu, and Cr were noted (Fig. 2). These elevated concentrations were particularly notable in ashes from AP biomass, with the content of Zn and Cu showing greater variability. In ashes generated from biomass combustion at $400\pm 15^{\circ}\text{C}$, higher concentrations of Cd (3.8 mg/kg) and Se

(0.8 mg/kg) were detected. Selenium values could not be compared due to the lack of data, while cadmium is typically determined only in whole fruits. The higher Cd concentration in ashes produced at $400\pm 15^{\circ}\text{C}$ from AP biomass increases as the temperature decreases, corroborating the findings of Odenberger et al. (1997).

In cherry pits pellet ashes, the average concentrations of Ni (29.8 mg/kg) and Zn (84.7 mg/kg) remained consistent regardless of the combustion temperature.

In sunflower husk biomass combusted at $850\pm 15^{\circ}\text{C}$, the following concentrations were determined: Zn – 103.3 mg/kg, Cu – 72 mg/kg, Cr – 70 mg/kg, Ni – 36.7 mg/kg, and Pb – 7.01 mg/kg. Higher concentrations of Ni, Pb, Cr, and Cu were observed in the ash compared to the findings of Zajac et al. (2019). However, when compared to the studies of Isemin et al. (2022), the concentrations of these toxic metals in the tested samples are lower.

In high-temperature ashes from walnut shell biomass, higher concentrations were recorded for Cr (48 mg/kg), Zn (29 mg/kg), Ni (20.9 mg/kg), Cu (13.8 mg/kg), and Pb (3.2 mg/kg) (Fig. 2). These values are lower than those reported in other studies (Pastrickova 2004; Zajac et al. 2019).

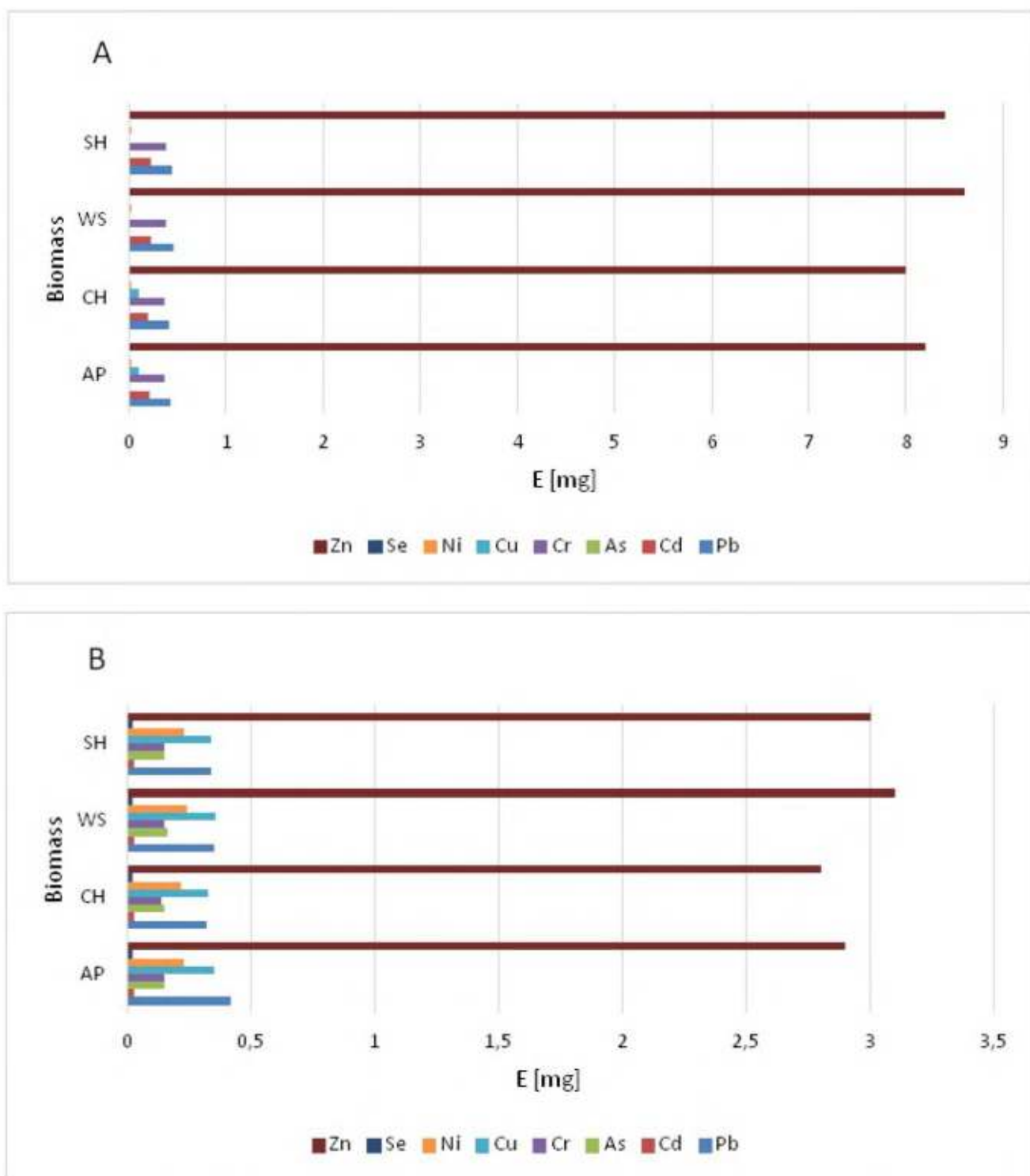


AP – apple pomace; CH – cherry pellet; WS – walnut shells; SH – sunflower husks;
As – arsenic; Cd – cadmium; Pb – lead; Ni – nickel; Zn – zinc; Cu – copper; Cr – chrome; Se – selenium;

Figure 2. Average values of PTE concentrations in raw biomass and ashes formed under various temperature conditions (400±15°C and 850±15°C). The results are the average value of seven samples for each biomass. The average values of PTE concentrations were supplemented with error bars with the mean's standard deviation value.

The diverse chemical composition of biomass ashes is influenced by the type of biomass and the conditions under which it is combusted (Vassilev et al. 2013). The accumulation of elements in biomass and their distribution within the

plant depend on the species and stage of plant development. Moreover, environmental factors such as humidity and the availability of minerals in the soil significantly influence the accumulation process (Gworek et.al., 2003).



AP – apple pomace; CH – cherry pellet; WS – walnut shells; SH – sunflower husks;
 As – arsenic; Cd – cadmium; Pb – lead; Ni – nickel; Zn – zinc; Cu – copper; Cr – chrome; Se – selenium;
Figure 3. Average emission values (E) from the combustion of agri-food biomass at temperatures of 400±15°C (A) and 850±15°C (B) were calculated based on seven measurement results for each sample

Table 3. Contamination factors (Cf), degree of contamination (CD), and pollution load indices (PLI) for ashes from biomass combustion at different temperatures

Sample (n = 7)	Cf								PLI	CD
	Pb	Cd	As	Cr	Cu	Ni	Zn	Se		
400±15°C										
AP	0.3	0.2	0.3	0.04	0.6	0.02	0.4	1.3	0	2.6
CH	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.4	0.9	1.0	0	2.4
WS	0.02	0	0	0	0.2	0.01	0.1	1.2	0	1.5
SH	0.1	1.0	0.1	0.1	0.9	0.1	0.6	0.8	0	3.7
850±15°C										
AP	3.4	2.2	0.8	1.5	3.2	1.1	2.6	0	12	14.8
CH	0.3	1.8	0.1	0.9	0.5	0.4	0.9	1.0	0	5.9
WS	0.2	0.2	0	0.5	0.3	0.3	0.3	0	0	1.5
SH	0.2	1.3	0.04	0.8	1.6	0.5	1.1	0	0	5.9

AP – apple pomace ; CH – cherry pellet; WS – walnut shells; SH – sunflower husks;

As – arsenic; Cd – cadmium; Pb – lead; Ni – nickel; Zn – zinc; Cu – copper; Cr – chrome; Se – selenium;

Assessment of biomass ash contamination

Emission levels depend on the type of fuel, fuel consumption, and the efficiency of the combustion equipment. The issue of harmful emissions from the combustion of raw and torrefied biomass primarily concerns wood and focuses on the measurement of CO, NO, CO₂, CH₄, and particulate matter (Böhler et al. 2019; Krupal et al. 2019; Maxwell et al. 2020).

Figure 3 shows the emission values (E) for the analyzed toxic metals, considering the temperature of biomass combustion. Ashes from agri-food biomass, irrespective of combustion temperature, exhibit higher zinc (Zn) emissions. Notably, Zn emissions are higher from ashes produced at lower combustion temperatures compared to those obtained from biomass burned at higher temperatures (Fig. 3B). Conversely, the calculated emissions of other toxic metals, such as Pb, As, Cu, and Ni, are higher for ashes generated from biomass burned at higher temperatures. For chromium, emissions remain consistent regardless of the biomass combustion temperature.

On average, approximately 6 tons of this resource are burned annually in biomass boilers used in individual household heating systems. The two most prevalent solid fuels are bituminous coal (36.5%) and firewood (28.8%), while other fuels, including various types of biomass (e.g., seeds, cereal grains, and energy plants), are less frequently used. Bituminous coal and firewood are often used concurrently or interchangeably in the same stoves. Among non-wood biomass options, formed wood products such as briquettes and pellets are the most commonly used in households, though they account for only 0.9% (GUS, 2019). The examined biomass raw materials, due to their low emission of toxic metals, present a viable alternative fuel source compared to wood, which is typically fired or co-fired with bituminous coal in individual household heating systems. However, zinc (Zn) emissions may pose a challenge, as they could exceed the levels indicated in this study. In Poland, many older, simple combustion stoves

remain in use and are only gradually being replaced by modern installations with better combustion efficiency.

Emissions into the atmosphere strongly depend on the type of biomass burned, the combustion technology employed, and the operational efficiency of the boiler. Small-scale boilers often use grate combustion systems, which affect the emission levels of various elements, including zinc (Zn). The combustion of agri-food biomass in individual household heating systems remains primarily a theoretical possibility; in practice, such biomass types are rarely used or subjected to combustion processes. Additionally, ashes from these biomass types, like those from firewood combustion, are not typically registered or monitored.

Table 3 presents the contamination factor (Cf) values, pollution load index (PLI), and degree of contamination (CD) for the determined potentially toxic elements (PTEs) in ashes from biomass combustion under different temperature regimes.

The contamination factor (Cf) values for all PTEs in the ash samples from biomass combustion at the temperature of 400±15°C ranged from 0.02 to 1.3 and decreased in the following order:

AP: Se > Cu > Zn > Pb, As > Cd > Cr > Ni
CH: Se > Zn > Ni, Cd > Pb, Cu > As, Cr
WS: Se > Cu > Zn > Pb > Ni > Cd, As, Cr
SH: Cd > Cu > Se > Zn > Pb, As, Cr, Ni

In samples AP (Cf = 1.3) and WS (Cf = 1.2) combusted at 400±15°C, the highest Cf values were calculated for selenium (Se), indicating significant ash contamination with this element (Table 3). This is likely due to selenium forming complexes with toxic metals, including cadmium, which is present at higher concentrations in ashes produced at lower combustion temperatures (400±15°C) (Figure 2). The contamination factor for cadmium (Cf = 1) suggests a potential environmental impact, particularly with slight reduction in combustion temperature. It is evident that both the combustion temperature

and the type of biomass are key factors influencing the presence of Se in ashes. Reducing conditions may also contribute to the concentration of Se by promoting the formation of compounds such as clausthalite (PbSe) and other selenides, including those of nickel (Ni) and copper (Cu) (Cappelletti et al. 2021).

The ashes from apple pomace (AP) produced at a temperature of $850 \pm 15^\circ\text{C}$ are significantly enriched in Pb (Cf = 3.4), Cu (Cf = 3.2), Zn (Cf = 2.6), and Cd (Cf = 2.2), compared to other toxic metals (Table 3).

Cadmium in ash from cherry pellets (Cf = 1.8) and sunflower husks (Cf = 1.3) has a moderate environmental impact. The average values of the contamination factor (Cf) for ashes from biomass are presented in descending order of PTE values:

AP: Pb > Cu > Zn > Cd > Cr > Ni > As > Se
CH: Cd > Se > Zn, Cr > Cu > Ni > Pb > As
WS: Cr > Cu, Ni, Zn > Cd, Pb > As, Se
SH: Cu > Cd > Zn > Cr > Ni > Pb > As, Se

The highest pollution load index (PLI) values for potentially toxic elements (PTEs) were recorded in the AP sample (PLI = 12) at $850 \pm 15^\circ\text{C}$, indicating significant contamination of the ash with PTEs. For other biomass ash samples, PLI values were close to zero. Given these results, this type of biomass should be excluded as an alternative co-firing fuel with bituminous coal in industrial power plants. However, it may still be suitable for use in individual household furnaces (e.g., briquettes or co-firing with coal and wood).

Considering the degree of contamination (CD) values for PTEs in biomass, the highest moderate value was determined in the AP sample (CD = 14.8) produced at a combustion temperature of $850 \pm 15^\circ\text{C}$ (Table 3). For the other samples, regardless of the combustion temperature, the CD values were low.

The CD and PLI values in the AP ash sample can be attributed to the particle size of the ashes. Specifically, a higher proportion of particles in the range of $0.1 - 50 \mu\text{m}$ increases the surface area of the ashes, leading to a higher concentration of PTE on them. Such indicators are taken into account in studies of various environmental samples. Unfortunately, no literature would discuss these indicators in ashes from biomass combustion. However, ashes from the combustion of hard coal are taken into account, e.g. when using these ashes for recultivation or as an addition to the production of agricultural fertilizers.

Using geochemical criteria to assess the degree of ash contamination from agri-food biomass in PTEs allowed for an evaluation of their potential environmental impact. Most of the geochemical indices calculated for PTEs in biomass ashes formed at $400 \pm 15^\circ\text{C}$ indicated low ecological risk. However, the contamination factor (Cf) and pollution load index (PLI) results showed moderate to significant toxic metal contamination in ashes formed at $850 \pm 15^\circ\text{C}$. This suggests that when co-burned with hard coal in the commercial power plants, this biomass could potentially contribute to increased pollutant levels in the ashes.

Due to the lack of available data in the literature, the calculated Cf, PLI, and CD indicators in biomass ashes cannot be directly compared. Therefore, further research is needed on ashes from agro-food biomass, with a focus on these geochemical indicators. This will provide insights into potential use of these ashes as a source of energy or for use in agriculture.

Conclusions

The findings of this investigation highlight the importance of both biomass type and combustion temperature as key factors influencing the variability in potentially toxic element (PTE) concentrations within ash residues. The analyzed raw biomass samples from the agri-food industry exhibited relatively low concentrations of PTEs compared to the ashes produced under different temperature conditions. Higher levels of elements such as As, Pb, Ni, Zn, Cu, and Cr were observed in the high-temperature ashes from apple pomace (AP), while elevated Cd and Se concentrations were observed in low-temperature biomass ash from AP. Additionally, PTE concentrations were higher in ash samples from cherry (CH), walnut shell (WS), and sunflower husk (SH) biomass ashes produced at $850 \pm 15^\circ\text{C}$. This can largely be attributed to the particle size distribution of the ashes, with particles within the size range of $0.1 - 50 \mu\text{m}$ constituting over 80% of the total mass.

The use of contamination factor (Cf), contamination degree (CD), and pollution load index (PLI) reveals that most ash samples were classified as having a low potential for PTE contamination. Exceptions include low-temperature AP and WS ash samples, in which Cf values for Se and Cd were moderately elevated. Moreover, the high-temperature AP ash sample exhibited a moderate CD value. The calculated atmospheric emission of Zn was relatively similar across the different biomass types, though it was slightly higher for ashes produced during low-temperature combustion processes.

The environmental risk associated with the combustion or co-combustion of agri-food industry biomass containing PTEs in the ashes must be effectively monitored. This is particularly important to ensure that its utilization, including storage, does not pose a threat to soils and water resources. As the research results demonstrate, only the combustion of apple pomace biomass may present a potential environmental hazard due to its higher concentration of PTEs. Providing detailed information on the origin of apple pomace biomass and conducting further research on PTE concentrations, particularly in different ash fractions, will be vital for its safe utilization.

References

- Böhler, L., Görtler G., Krail J. & Kozek, M. (2019). Carbon monoxide emission model for small-scale biomass combustion wooden pellets. *Applied Energy* 124, 113668. DOI:10.1016/j.apenergy.2019.113668.
- Cappelletti, M., Funari, V., Gasparotto, G. & Dinelli, E. (2021). Selenium in the environment. [In:] *Environmental Technologies to Treat Selenium Pollution* (1-60). DOI:10.2166/9781789061055_0003.
- Chiyanzu, I. (2014). Liquefaction of sunflower husks for biochar production. Mini-dissertation submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Masters of Science in Engineering Science in Chemical Engineering in the School of Chemical and Minerals Engineering of the North-West University (Potchefstroom Campus)
- Cruz N., Rodrigues M.S., Carvalho L., Duarte A., Pereira, Römken, P.F.A.M. & Tarelho, A. (2017). Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research* 24, pp. 14770–14781. DOI: 10.1007/s11356-017-9013-6

- Dolżyńska, M., Obidziński, S., Kowczyk-Sadowy, M. & Krasowska, M. (2019). Densification and combustion of cherry stones. *Energies* 12, 3042. DOI:10.3390/en12163042
- European Environment Agency (2019). EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019. Luxembourg. Publications Office of the European Union, 2019.
- Gani, E.A., Mahidin, M.R., Sudhakar, K., Rosdi, S.M. & Husni, H. (2022). Biomass and wind energy as sources of renewable energy for a more sustainable environment in Indonesia: A review. *Archives of Environmental Protection*, 48, 3, pp. 57-39. DOI:10.24425/aep.2022.142690.
- Gazali, H., Malik, A.H., Jalal, H., Afshan, S. & Mir, A. (2013). Proximate Composition of Carrot Powder and Apple Pomace Powder. *Agricultural and Food Sciences*, 3, 1, pp. 25-28. ISSN: 2165-896X
- Gope, M., Masto, R.E., Georg, J., Hoque, R.R. & Balachandran, S. (2017). Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, pp. 231-241. DOI:10.1016/j.ecoenv.2017.01.008.
- GUS – Główny Urząd Statystyczny (2023). Report: Final estimate of the main agricultural and horticultural crops in 2023. Warszawa (in Polish).
- GUS – Główny Urząd Statystyczny (2019). Energy consumption in households in 2018. Energy consumption in households in 2018. Warszawa. (in Polish)
- Gworek, B., Jeske, K. & Kwapisz, J. (2003). Evaluation of the effectiveness of phytoremediation of soils contaminated with heavy metals using the sequential extraction method. *Archives of Environmental Protection*, 29, 4, pp. 71-79.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, pp. 975-1001. DOI:10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- Hayford, I.S., Ofori, E.K., Gyamfi, B.A. & Gyimach, J. (2023). Clean cooking technologies, information, and communication technology and the environment. *Environmental Science and Pollution Research* 30, pp. 105646-105662. DOI:10.1007/s11356-023-29577-4.
- Isemin, R.L., Tabet, F., Nebyvaev, A., Kokh-Tatarenko, V., Kuzmin, S., Milovanov, O., Klimov, D., Mikhalev, A., Dobkin, S. & Zhulaev, Y. (2022). Prediction of the behaviour of sunflower husk ash after its processing by various torrefaction methods. *Energies* 15, 7483. DOI:10.3390/en15207483.
- Islamova, S., Karaeva, J., Timofeeva, S. & Kadyirov, A. (2021). An experimental study of sunflower husk pellets combustion. *BIO Web of Conferences* 37,5. Article number 00070. DOI:10.1051/bioconf/20213700070.
- Jelonek, Z., Drobnik, A., Mastalerz, M. & Jelonek, I. (2021). Emissions during grilling with wood pellets and chips. *Atmospheric Environment: X* 12. DOI:10.1016/j.aeaoa.2021.100140.
- Kałużyński, M., Jabłoński, S., Kaczmarczyk, J., Świątek, Ł., Pstrowska, K. & Łukaszewicz, M. (2018). Technological aspects of sunflower biomass and brown coal co-firing. *Journal of the Energy Institute*, 91, 5, pp. 668 – 675. DOI:10.1016/j.joei.2017.06.003.
- Kazimierski, P., Januszewicz, K., Godlewski, W., Fijuk, A., Suchocki, T., Chaja, P., Barczak, B. & Kardaś, D. (2022). The course and the effects of agricultural biomass pyrolysis in the production of high-calorific biochar. *Minerals* 15, 1038. DOI:10.3390/ma15031038.
- Kebonye, N.M., Eze, P.N. & Akinyemi, F.O. (2017). Long term treated wastewater impact sand source identification of heavy metals in semi-arid soils of Central Botswana. *Geoderm. Reg.* 10, pp. 200-214. DOI:10.1016/j.geodrs.2017.08.001.
- Klyta, J., Janoszka, K., Czaplicka, M., Rachwał, T. & Jaworek, K. (2023). Co-combustion of wood pellet and waste in residential heating boilers – comparison of carbonaceous compound emission. *Archives of Environmental Protection*, 49, 3, pp. 100-106. DOI:10.24425/aep.2023.147332.
- National Energy and Climate Plan 2021-2030. <https://www.gov.pl/web/aktywa-panstwowe/krajowy-plan-na-rzecz-energii-i-klimatu-na-lata-2021-2030> (online access 23.05.2024 r.)
- KOBIZE - The National Centre for Emissions Management) 2023. Emission factors of pollutants from fuel combustion for sources with a nominal thermal power of up to 5 MW, used for automatic calculation of emissions in reports to the National Database for 2022 and 2023, National Fund for Environmental Protection and Water Management, Warsaw (in Polish)
- Krumal, K., Mikuska, P., Horak, J., Hopan, F. & Krpec, K. (2019). Comparison of emissions of gaseous and particulate pollutants from the combustion of biomass and coal in modern and old-type boilers used for residential heating in the Czech Republic, Central Europe. *Chemosphere* 229, pp. 51-59. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.04.137.
- Lanzerstorfer, Ch. (2015). Chemical composition and physical properties of filter fly ashes from eight grate-fired biomass combustion plants. *Journal of Environmental Sciences* 30, pp. 191-197. DOI: 10.1016/j.jes.2014.08.021
- Leong, Y.K., Chang, J. (2022). Valorization of fruit wastes for circular bioeconomy: Current advances, challenges, and opportunities. *Bioresour. Technology* 359, 127459. DOI:10.1016/j.biortech.2022.127459
- Masiarz, E., Kowalska, H. & Bednarska, M. (2019). The use of plant pomace as a source of dietary fibre and other bio-ingredients in creating health-promoting, sensory and technological properties of bread. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 1: pp. 103-107 (in Polish)
- Maxwell, D., Gudka, B.A., Jones, J.M. & Williams, A. (2020). Emissions from the combustion of torrefied and raw biomass fuels in a domestic heating stove. *Fuel Processing Technology*, 199, 106266. DOI:10.1016/j.fuproc.2019.106266.
- Mehmood, K., Saifullah Y.B., Bibi, S., Dahlawi, S., Yassen, M., Abrar, M.M., Srivastava, P., Fahad, S. & Faraj, T.K.H. (2022). Contributions of open biomass burning and crop straw burning to air quality: Current research paradigm and future outlooks. *Frontiers and Environmental Science* 10, pp. 1-15. DOI:10.3389/fenvs.2022.852492.
- Miladinović, M.R., Zdujić, M.V., Veljović, D.N., Kristić, J.B., Banković-Ilić, I.B., Veljković, V.B. & Stamenković, O.S. (2020). Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, 147, 1, pp. 1033-1043. DOI:10.1016/j.renene.2019.09.056.
- Ministry of Energy, (2019). Executive Summary of Poland's National Energy and Climate Plan for the years 2021-2030 (NECP PL), Poland (online access 23.05.2023).
- Molo, B. (2016). European Union policy and the development of renewable energy sources in Germany. *Rocznik Integracji Europejskiej* Nr 10, pp. 121-142. (in Polish)
- Obernberger, I., Biederna, F., Widmann, W. & Riedl, R. (1997). Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and

- recovery in the different ash fractions. *Biomass Bioenergy* 12, pp. 211-224. DOI:10.1016/S0961-9534(96)00051-7.
- Odziejewicz, J.I., Wolejko, E., Wydro, U., Wasil, U. & Jabłońska-Trypuć, A. (2022). Utilization of ashes from biomass combustion. *Energies* 15, 9653. DOI:10.3390/en15249653.
- Pastircakova, K. (2004). Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. *Energy Education Science and Technology* 13(2), pp. 97-104.
- Persson, K., Broström, M., Carlsson, J., Nordin, A. & Backman, R. (2007). High temperature corrosion in a 65 MW waste to energy plant. *Fuel Processing Technology* 88, pp. 1178-1182.
- Piechota, G., Unpaprom, Y., Dong, Ch. & Kumar, G. (2023). Recent advances in biowaste management towards sustainable environment. *Bioresour. Technology* 68, 128326. DOI:10.1016/j.biortech.2022.128326.
- PN-EN ISO 16948:2015-07 (2015). Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen. ICS 75.160.40.
- PN-EN ISO 16994:2016-10 (2016). Biopaliwa stałe - Oznaczanie całkowitej zawartości siarki i chloru. Solid biofuels - Determination of total content of sulfur and chlorine. ICS 75.160.40. (in Polish)
- PN-EN ISO 18134-2:2017-03 (2017). Solid biofuels - Determination of moisture content - Drying method - Part 2: Total moisture - Simplified method. ICS 75.160.40. (in Polish)
- PN-EN ISO 18125:2017-07 (2017). Solid biofuels - Determination of calorific value. ICS 75.160.40. (in Polish)
- PN-EN ISO 18122:2023-05 (2023). Solid biofuels - Determination of ash content. ICS 27.190, 75.160.40. (in Polish)
- Postrzędnik, S. (2014). Calorific value as a parameter of biomass energy usefulness. *Energetyka* 10, pp. 573-579. (in Polish)
- Queirós, C.S.G.P., Cardoso, S., Lourenço, A., Ferreira, J., Miranda, I., Lourenço, M.J.V. & Pereira, H. (2020). Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10, pp. 175-188. DOI:10.1007/s13399-019-00424-2
- Raczkowska, E., Wojdyło, A. & Nowicka, P. (2024). Effect of the Addition of Apple Pomace and Erythritol on the Antioxidant Capacity and Antidiabetic Properties of Shortbread Cookies. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 74, 2, pp. 147-161. DOI:10.31883/pjfn/187941
- Romero, E., Quirantes, M. & Nogales, R. (2017). Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel*, 208, pp. 1-9. DOI:10.1016/j.fuel.2017.06.133.
- Rzeźnik, W., Mielcarek, P. & Rzeźnik, I. (2016). Assessment of energetic potential of cherry stones in Poland. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 61, 1, pp. 84-87
- Techera, R.J., Méndez, M., Iturmendi, F. & Piqueras, C.M. (2024). A Clever Application of a Recycled Waste Solution for Levulinic Acid and Adsorbent Production from Apple Pomace Using a Hydrothermal Process. *Waste and Biomass Valorization*, 15, 7, pp.1-15. DOI: 10.1007/s12649-024-02459-7
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R. & Jeffrey, D.W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters*, 33, pp. 566-575. DOI:10.1007/BF02414780.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, pp. 175-192. DOI:10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2.
- Uliasz-Bocheńczyk, A., Pawluk, A. & Pyzalski, M. (2016). Characteristics of ash from biomass combustion in fluidized bed boilers. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management* t. 32, z. 3, 149-162. doi 10.1515/gospo-2016-0029 (in Polish)
- Uliasz-Bocheńczyk, U., Deja, J. & Mokrzycki, E. (2021). The use of alternative fuels in the cement industry as part of circular economy. *Archives of Environmental Protection*, 47, 4, pp. 109-117. DOI 10.24425/aep.2021.139507.
- Vamvuka, D., Loukeris, D., Stamou, E., Vlasidis, A., Sfakiotakis, S. & Bandelis, G. (2020). Development and performance of a multi-fuel residential boiler burning agricultural residues. *Front. Energy Res.* 8, 136. DOI:10.3389/fenrg.2020.00136.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. & Vassileva, C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase - Mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, pp. 40-76. DOI:10.1016/j.fuel.2012.09.041.
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J., Gołębiowski, W. & Szczepanik, M. (2018). Chemical characteristics of biomass ashes. *Energies*, 11, 2885. DOI:10.3390/en11112885.
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J. & Szczepanik, M. (2019). Influence of biomass incineration temperature on the content of selected heavy metals in the ash used for fertilizing purposes. *Appl. Sci.*, 9, 1790. DOI:10.3390/app9091790.
- Zajemska, M. & Musiał, D. (2013). Energy use of biomass from agricultural production in the co-combustion process. *Probl. Inżynierii Rol. - Problems of Agricultural Engineering*, 4, 82, pp. 107-118. (in Polish)
- Zajemska, M., Urbańczyk, P., Poskart, A., Urbaniak, D., Radomiak, H., Musiał, D., Golański, G. & Wyleciał, T. (2017). The impact of co-firing sunflower husk pellets with coal in a boiler on the chemical composition of flue gas. *E3S Web of Conferences* 14: 02021. DOI:10.1051/71402021.

Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution

Title (in Polish)

Pierwiastki toksyczne, wymywalność i wyniki analizy termicznej biomasy drzewnej ze środowiska o różnym stopniu jego zanieczyszczenia

Keywords (in English)

Biomass, Thermal analysis, Toxic elements, Ash, Leachability

Keywords (in Polish)

wymywalność, popiół, analiza termiczna, pierwiastki toksyczne, Biomasa

Abstract (in English)

Experimental studies were conducted in laboratory conditions to assess the suitability of alder and birch for use in individual home furnaces and the potential storage of ashes in the environment. Raw biomass samples were combusted at $450\text{--}500\pm 15^\circ\text{C}$. The tree species (alder and birch) originated from Poland (Małopolskie Voivodeship) and the "Bory Tucholskie" National Park (Pomorskie Voivodeship). This study aimed to determine the content of toxic metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl) in raw biomass and its ashes, ions eluted from water eluates of ash, and to analyze the thermal degradation process of wood. In addition to the analysis, the study used inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and ion chromatography (IC), and thermogravimetric analysis analyses (TG/DSC) and powder X-ray diffraction. The content of volatile parts in wood biomass ranges between 67.2–82.5%, ash content 2.9–19.1% and calorific value 14.8–17.1 MJ/kg. Moisture content in the wood biomass ranges from 14.6–18.7% (birch) and 17–19.2% (alder). The content of toxic metals was generally low in raw biomass, except for Co, Zn and Ni, and higher in ashes, varying depending on the origin of the biomass. TG/DSC curves allowed for the identification of the main stages of wood biomass degradation, corresponding to moisture content in the range of 2.73–5.83% (wt.%), ash (0.58–3.68% wt.%), volatile matter (59.63–76.46% wt.%), and fixed carbon (20.23–32.3% wt.%). Higher sulfate and potassium ions concentrations were detected in water eluates of ashes from the "Bory Tucholskie" National Park. The research results do not indicate that alder and birch may can be used for low-temperature combustion, however, it is advisable to conduct comprehensive studies research in this area.

Abstract (in Polish)

Przeprowadzono badania eksperymentalne w warunkach laboratoryjnych w celu oceny przydatności olchy i brzozy do wykorzystania w indywidualnych piecach domowych oraz potencjalnego składowania popiołów w środowisku. Próbki biomasy surowej spalano w temperaturze $450\text{--}500\pm 15^\circ\text{C}$. Gatunki drzew pochodzą z Polski (województwo małopolskie) oraz z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” (województwo pomorskie). Celem badania było określenie zawartości metali toksycznych (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl) w biomacie surowej i jej popiołach, wymywanych jonów z eluatów wodnych popiołów i analiza procesu termicznej degradacji drewna. W badaniach wykorzystano metodę spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), chromatografię jonową (IC), analizy termogravimetryczne (TG/DSC) i dyfrakcję rentgenowską metodą proszkową (XRD). Zawartość części lotnych w biomacie drzewnej wyniosła 67,2–82,5%, popiołu 2,9–19,1%, wartość kaloryczna 14,8–17,1 MJ/kg, a wilgoci 14,6–18,7% (brzoza) i 17–19,2% (olcha). Skład mineralny badanych próbek jest mało zróżnicowany. Zawartość metali toksycznych jest na ogół niska w biomacie surowej, z wyjątkiem Cu, Zn i Ni, oraz wyższa w popiołach, zróżnicowana w zależności od pochodzenia biomasy. Krzywe TG/DSC pozwoliły zidentyfikować główne etapy degradacji biomasy

drzewnej, które odpowiadają zawartości wilgoci w zakresie 2,73–5,83% (wag.), popiołu 0,58–3,68% (wag.), materiałów lotnych 59,63–76,46% (wag.) i węgla stałego 20,23–32,3% (wag.). Wyższe stężenia jonów siarczanowych i potasowych oznaczono w eluatach wodnych popiołów z Parku Narodowego „Bory Tucholskie”. Wyniki badań niejednoznacznie wskazują, że olcha i brzoza mogą być wykorzystane w spalaniu niskotemperaturowym; jednak wskazane jest prowadzenie kompleksowych badań w tym zakresie.

3 Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution

(Pierwiastki toksyczne, wymywalność i wyniki analizy termicznej biomasy drzewnej ze środowiska o różnym stopniu jego zanieczyszczenia)

Keywords: Biomass, Ash, Leachability, Toxic elements, Thermal analysis

Słowa kluczowe: Biomasa, popiół, wymywalność, pierwiastki toksyczne, analiza termiczna

Introduction

Wood fuel (including wood for charcoal) includes coniferous and non-coniferous species. Roundwood is used as fuel for cooking, heating, or energy production. It provides wood obtained from the central trunks, branches and other parts of trees (if harvested for fuel), whether round or split and wood that will be used to make charcoal (e.g. in the pit and portable kilns), wood pellets and other agglomerates. It also includes wood chips intended for use as fuel produced directly (i.e. in the forest) from roundwood. It does not include charcoal, pellets or other agglomerates ((Eurostat & UNECE, 2021). The share of households in national wood consumption was 65.1% (GUS – Główny Urząd Statystyczny 2021). The share of households in national energy consumption in 15 European Union countries in 2021 ranged from 11.4% (Luxembourg) to 28.1% (Croatia) (EUROSTAT 2023a).

Most residents in Poland burn coal alternately in the same furnace or separately in furnaces adapted to burn wood. Modern boiler design reduces the emission of harmful substances, meeting the required 5th class and ecodesign (PN-EN 303-5+A1:2023-05). In individual households in Poland and worldwide, hardwoods (hornbeam, birch, oak, and alder) are most commonly used. European Union (EU) countries used 25% of wood for heating purposes in 2022 (EUROSTAT 2023b). It is expected that wood consumption will further increase in the future due to rapidly rising fossil fuel prices and increased demand by individual households. The agreement of the European Commission (EU), Council, and Parliament on March 30, 2023, regarding the Renewable Energy Directive, known as RED III, maintained the status of firewood as an important renewable fuel. The Renewable Energy Directive, which entered into force in November 2023, increases the 2030 renewable energy target to 42.5% by 2030, with EU countries aiming to achieve 45% (Dziennik Urzędowy UE 2023).

Biomass consumption also varies significantly among EU countries: from one ton per person in Malta to 8 tons per person in Denmark and Ireland, with Poland consuming

approximately 3 tons per person. Effective use of wood for energy purposes is not an easy process despite appearances. Quality requirements for wood biofuels are regulated by international regulations that define the quality of solid biomass as fuel, its sources, and the size of biomass particles (Wieruszewski et al. 2022a). The properties of wood vary depending on the tree species, age, and habitat (soil and climatic conditions) (Wieruszewski et al. 2022b). Wood burning can be potentially harmful because wood smoke consists of a complex mixture of gases and fine solid particles, as well as suspended particulate matter (EPA, n.d.). In Poland, annual PM_{2.5} emissions from non-industrial combustion sources, including the municipal and residential sectors, constitute 52% of the yearly national emission of this pollutant (Kubica et al. 2022). Wood smoke particles are not just soot, as the most toxic known chemical compounds - dioxins, furans, formaldehyde, toxic metals, and polycyclic aromatic hydrocarbons - can deposit on their surface (Bari et al., 2010; Lhotka et al., 2019; Madruga et al., 2019). Poland is one of the countries where the residential sector is the primary source of dust, benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emissions. The leading cause of this situation is the use of commonly available solid fuels, coal and wood, for space heating, as well as for preparing hot utility water and cooking (Kubica et al. 2022).

Concentrations of some toxic elements, including Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn in biomass ash, can be very high (Pastircakova 2004). The diverse properties of woody biomass make wood a complex and challenging fuel to exploit (Zajac et al. 2019). This mainly concerns old stoves, which are not covered by any standards regarding the amount of harmful substances emitted. The minimum requirements for wood-burning households are regulated by European Commission Regulation 2015/1185, which has been in force since 1 January 2022. It contains requirements for the seasonal energy efficiency of space heating and, in terms of pollutant emissions, introduces new requirements that tighten CO, PM, OGC and NO_x emissions (Kubica et al. 2022). The solubility of inorganic components is strongly influenced by pH and redox potential, while the solubility of organic components is influenced by polarity and partitioning effects. Furthermore, the presence of other components may affect the solubility of inorganic components (Makowska et al. 2018). The leaching of various components from biomass ashes can be significant due to the presence of the soluble fraction, which can be up to 61% (Vassilev et al. 2014).

Biomass consists of three main components: cellulose, hemicellulose, and lignin (Chen et al., 2014). Pyrolysis conversion processes are important technological processes in biofuel production and energy recovery from biomass (Allouch et al. 2016). Carbon, hydrogen, oxygen,

and nitrogen are primarily responsible for the formation of fuel from biomass, oxidizing during combustion to produce CO, CO₂, and H₂O through exothermic reactions (Cruz et al. 2020).

The main goal of this work was to assess the impact of the origin of woody biomass (anthropogenic environment and so-called ecologically clean) on the content of toxic metals (Cd, Pb, As, Cr, Zn, Cu, Hg, Sb, Ni, and Tl) in raw biomass and its ashes. The combustion of alder and birch was conducted under laboratory conditions at temperatures of 450–500 ± 15°C. The leaching of contaminants, which may occur as a result of exposure to natural infiltration or atmospheric precipitation during storage, was discussed. The research allowed for the assessment of the chemical composition of raw biomass (alder and birch) and its ashes primarily for use in individual households and from an environmental safety standpoint during disposal. The thermographic analysis allowed us to determine the behaviour of wood at wide combustion temperatures, how resistant it is to temperature changes, and at what point chemical and physical changes occur.

A novelty in the research is comparing wood taken from a polluted area and the so-called clean in terms of its use in low-temperature energy processes. The European Union Directive (RED III 2023) on promoting the use of energy from renewable sources recognizes forest biomass as a zero-emission fuel. Therefore, only forest biomass can be used as a renewable raw material.

1. Sampling procedures and analytical method

Two wood species were selected for the study - alder and birch, which are most commonly used in individual household hearths. The wood for the study was obtained in Poland, in the Małopolskie Voivodeship (heavily polluted area), and in the "Bory Tucholskie" National Park (Pomorskie Voivodeship). Wood samples were taken from the area belonging to the Andrychów Forest District (Targanice and Rzyki forestry), which operates within the structures of the Regional Directorate of State Forests in Katowice. It is located in two voivodeships: Śląskie and Małopolskie.

Simultaneous thermal analysis involved the coupling of two research methods: thermogravimetry (TG) and scanning differential calorimetry (DSC) on the same sample. The thermogravimeter (NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter) was used for the incineration. Approximately 10 mg of biomass was weighed into a ceramic crucible (Al₂O₃) and the samples were heated in the temperature range of 35–1030°C, at a rate of 10°C/min. in a neutral atmosphere (nitrogen) up to 600°C and in synthetic air for temperatures 600–1030°C. The dynamic gas flow throughout the temperature range was 70 ml/min. Simultaneously, gas

emissions were analyzed using the FTIR method. FTIR spectroscopy coupled with thermogravimetric analysis (TG-FTIR) was performed using a Bruker Alfa II FT-IR spectrometer directly coupled to the STA F3 system. Spectra were recorded every 16 s from 400 to 4000 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} . The gas cell was maintained at a constant temperature of 200°C to prevent gas condensation. The results were analyzed using dedicated OPUS software. FT-IR absorption bands were identified as characteristic for certain gases and functional groups in gas products (Smith, 1979; Stuart, 2004; Brebu et al., 2013; Chen et al., 2014; Allouch et al., 2016). The analyses were carried out at the Silesian University of Technology in Gliwice.

Weight method in accordance with EN-ISO18122:2023-10 (2023) was used to determine ash content (A). Total moisture content (W) in selected wood species was determined using the oven-drying method in accordance with PN-EN ISO 18134-2:2017-03 (2017). The content of volatile parts (V^{daf}) was determined using the weight method in accordance with PN-EN ISO 18123:2015-01 (2015) and the calorific value (Q) was calculated in accordance with PN-EN ISO 18125:2017-07 (2017). The concentration of potentially toxic elements (As, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Tl, and Hg) was determined using the ICP-MS technique (mass spectrometry coupled with inductively coupled plasma - Perkin Elmer Sciex Elan 9000, Bureau Veritas Canada). The quality of analytical results was verified by using standard certified reference materials (STD CDV-1, STD V16, STD OREAS45H, and STD OREAS501D).

The PN-EN 12457-1 (2006) standard prepared samples of water extracts of ash for analysis in deionized water ($\text{pH}=7$). The method of preparing water extracts of ash from burnt biomass consisted of extracting the sample with water, added in a proportion of 10 parts by weight of water per 1 part by weight of the sample - the extraction was carried out for 24 hours at room temperature, under periodic stirring conditions. After shaking and allowing the liquid to settle with the material, the resulting extract is filtered through filters (membrane filter with a pore diameter of 0.45 μm), and then the content of the respective component is determined in the resulting solution.

Analyses of anion leachability were performed according to PN-EN ISO 14911 (2002), PN ISO 14911 (1999), and PN-EN ISO 10304-1 (2009) standards. Analyses of toxic element leachability were performed according to PN-ISO 8288:2002 standards.

Nine ions present concentrations, NH_4^+ , HCO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , were determined by ion chromatography. An 850 Professional IC (Metrohm) ion chromatograph with a Supp 7-250/4.0 column for anion analysis and Metrosep C-4-150/4.0 for cations was used. An eluent of 3.6 mmol/L Na_2CO_3 ($f = 0.7 \text{ mL/min}$) was used for anions and one of 1.7

mmol/L HNO_3 and 0.7 mmol/L of dipicolinic acid ($f = 0.9$ mL/min) for cations. The limits of detection (mg/L) were 0.01 for Ca^{2+} and Mg^{2+} , 0.02 for Na^+ and NH_4^+ , 0.03 for K^+ , 0.02 for F, NO_2 , Cl^- , and Br^- and 0.01 mg/L for NO_3^- , and SO_4^{2-} . The analyses were conducted at the Institute of Earth Sciences, University of Silesia.

Toxic metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, and Tl) in the aqueous eluates of ashes were determined using atomic absorption spectroscopy (AAS) with the ICE 3000 spectrometer. The analyses were conducted at the Institute of Earth Sciences, University of Silesia.

Water pH was measured on an Elmetron CP-315 pH-meter with temperature compensation equipped with a glass combined electrode. Water conductivity was measured with a CC-401 conductometer with temperature compensation.

2. Results and discussion

2.1. Basic biomass components and calorific value

Wood biomass is characterised by very high volatile parts content (67.2% and 82.3%), with a lower value determined for birch (67.2% - Małopolskie Voivodeship and 82.3% - "Bory Tucholskie" National Park) (Table 1). According to Vassilev et al. (2010), the mean volatile part content in biomass does not exceed 78%. Samples of alder from the "Bory Tucholskie" National Park exhibited the highest ash content at 8.6% (Table 1). This is probably because older wood was obtained from the "Bory Tucholskie" National Park than in the Małopolska Voivodeship. An additional factor may be the soil type (poor subsoil, pseudo podzolic and brown soils). The longer the vegetation period of trees than other plants used for energy, the higher the content of potentially toxic metals in them. The calorific value is an important parameter in biomass analysis because it depends on the moisture and composition of the burned wood. The moisture content in wood affects its calorific value. The ash content in firewood residues usually ranges between 0.1 and 18.3% (Vassilev et al. 2010; Jagustyn et al., 2011; Smółka-Danielowska & and Jabłońska 2022). Symbols A (raw alder) and C (raw birch) refer to biomass obtained from the Małopolskie Voivodeship – Targanice and Rzyki, while B (raw alder) and D (raw birch) indicate that it originates from the "Bory Tucholskie" National Park.

Table 1. Basic parameters of wood biomass (n=3)

Tabela 1. Podstawowe parametry biomasy drzewnej (n=3)

Parameter	Type of wood biomass			
	A	B	C	D
W (%)	16.8	17.8	14.6	17.7
A (%)	7.7	8.6	2.9	6.3
Q (MJ/kg)	15.0	15.5	16.7	15.7
V ^{daf} (%)	77.0	79.0	67.2	82.3

W – moisture; A – ash; Q – calorific value; V^{daf} – volatile matter

The high ash content in samples A (alder – Małopolska Province), B, and D (alder and birch – “Bory Tucholskie” National Park) may be related to the higher content of mineral substances in the wood. This may result from biomass contamination, e.g. with soil or sand, and the relatively thick bark of these trees. Among various raw wood materials, the bark contains the most ash (5–10.5%) (Chowdhury et al. 2014). The development of individual tree species is inextricably linked to the inorganic substrate. Various ions (e.g. magnesium, calcium, potassium, iron) and other elements found in groundwater enter individual parts of the wood during vegetation. A characteristic feature is that the mineral substance contained in the contaminated bark of a cut tree consists mainly of silica originating from the substrate. Naik et al. reported that quartz (SiO₂) is the dominant phase in the wood waste ash.

2.2. Content of toxic metals in wood biomass

In Fig. 1(a, b), concentrations of potentially toxic elements determined in raw alder and birch biomass, as well as in the ashes from their combustion, are presented. Symbols A (raw alder) and A1 (ash) refer to biomass obtained from the Małopolskie Voivodeship, while B (raw alder) and B1 (ash) indicate that it originates from the “Bory Tucholskie” National Park (Fig. 1a). Symbols C (raw birch) and C1 (ash) pertain to biomass obtained from the Małopolskie Voivodeship, while D (raw birch) and D1 (ash) denote that it comes from the “Bory Tucholskie” National Park (Fig. 1b).

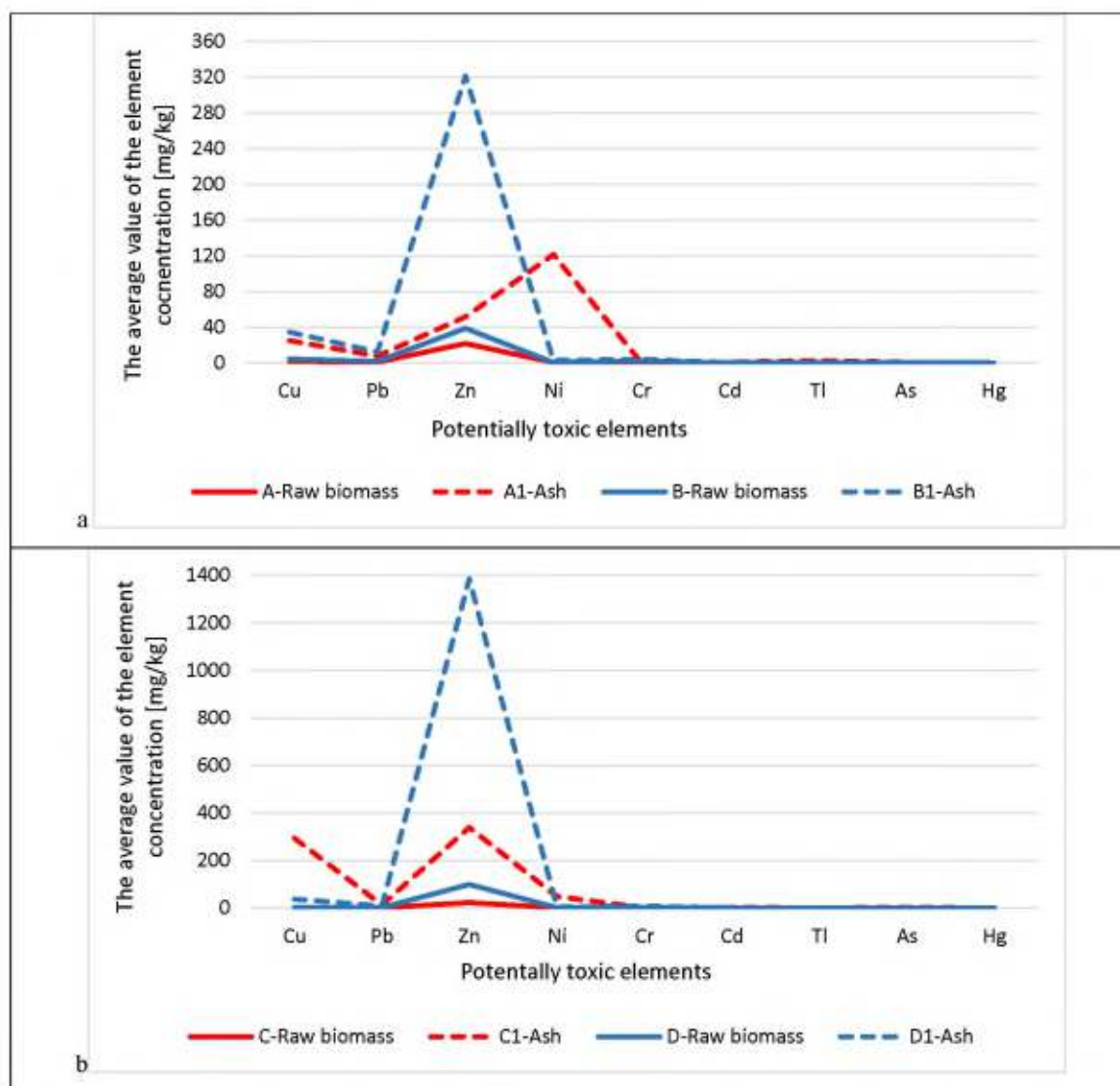


Fig. 1(a, b). The concentration of potentially toxic elements in raw biomass (A, B) and ash from alder A1 and B1 (a), and from birch C – C1 and D – D1 (b), obtained from urbanized areas (Małopolskie Voivodeship – Targanice and Rzyki) and "Bory Tucholskie" National Park in Poland.

Rys. 1(a, b). Stężenie pierwiastków potencjalnie toksycznych w surowej biomase (A, B) i popiele z olchy A1 i B1 (a) oraz z brzozy C - C1 i D - D1 (b), pozyskanych z terenów zurbanizowanych (województwo małopolskie – Targanice and Rzyki) i Parku Narodowego "Bory Tucholskie" w Polsce.

Higher concentrations of Zn (21.6 – 38.6 mg/kg) compared to other toxic elements were determined in both raw biomass from anthropogenic regions (Małopolskie Voivodeship) and from the area of the "Bory Tucholskie" National Park. The ash from the combustion of alder obtained from the "Bory Tucholskie" National Park is characterized by higher concentrations of Cu (34.3 mg/kg) and Zn (321.1 mg/kg). A high concentration of Ni (121.1 mg/kg) was

determined in the ash from alder from the Małopolskie Voivodeship. The susceptibility of Ni to organic substance bonding results in its high mobility in many soils even under neutral or alkaline conditions (Kabata-Pendias & and Szeke, 2012). In the case of biomass obtained from polluted areas, the concentration of various elements in biomass ash may be high. Michalik et al. (2013) measured Zn above 1% by weight and Pb ranging from 2800 mg/kg in ash from biomass from anthropogenic regions. Cruz et al. (2017) found Cd ranging from 3 to 21 mg/kg, Pb 66–130 mg/kg, Ni 12–47 mg/kg, and Zn 700–794 mg/kg in ash from wood biomass. Tarelho et al. (2015) identified Cd at 3.8 mg/kg, Cu 66.4–82 mg/kg, Pb 31–78.6 mg/kg, Ni 36.7–52 mg/kg, and Zn 55–196 mg/kg in ash from wood biomass.

Arsenic was not detected in raw alder biomass, while ashes are minimally enriched in this element regardless of the origin of alder (0.5 – 0.6 mg/kg) (Fig. 1a). Trace amounts of Tl (0.07 – 2.7 mg/kg) were found in alder ashes, with higher concentrations in ash from alder from the Małopolskie Voivodeship.

In raw birch samples, the predominant element is also Zn, with values significantly higher than those of alder. Significantly higher concentrations of Zn were measured in raw birch from the "Bory Tucholskie" National Park (98.2 mg/kg) compared to raw birch from the Małopolskie Voivodeship (21.6 mg/kg). Zinc in soils is mobile and occurs in cationic, anionic and organic complexes in soil solutions. Soil organic matter has high Zn sorption and is concentrated in humus soil horizons and peats. Peat-muck and peat soils occur near lakes. This is probably the reason for the higher Zn content in raw wood. Birch ash from the "Bory Tucholskie" National Park shows a high concentration of Zn (1384.5 mg/kg) compared to ash from birch from anthropogenic regions (338.1 mg/kg). Fuels of biomass origin also contain specific amounts of mineral substance, which, after combustion, constitute the central part of the ash. Toxic metals found in wood and tree bark escape or remain in the ash during combustion. Therefore, ash particles may be enriched in some elements. High zinc concentration (3910–43 500 mg/kg) Maj (2024) determined, e.g., ash from birch burning. Birch ash from the Małopolskie Voivodeship also exhibited high levels of Cu at an average of 293.5 mg/kg. Trace amounts of Cd (0.92 – 2.34 mg/kg) and As (1.8 – 0.4 mg/kg) were detected in birch ashes. The higher concentration of Zn in alder and birch wood from the "Bory Tucholskie" National Park is primarily attributed to the soil organic matter, which exhibits a high sorption capacity for this element, thereby concentrating it in the humus layers of the soil (Kabata-Pendias and Szeke 2012).

2.3. TG/DSC-FTIR analysis of biomass samples

The essence of thermal analysis was to determine the characteristics of raw alder and birch biomass as a function of temperature and time, under the assumed temperature program. All types of biomass contain three main components: cellulose, hemicellulose, and lignin, which undergo degradation at different temperature ranges (Vassilev et al., 2012; Szechyńska-Hebda and Hebda 2015) (Table 2). The proportion of individual components in biomass varies, with hardwood containing 42% cellulose by weight, 25% hemicellulose by weight, and 22% lignin by weight (Werle, 2021). Each component has a different molecular structure and diverse pyrolysis properties, resulting in the generation of different gas products. These factors lead to varying pyrolysis rates (Corma et al, 2007; Burhenne et al;2013). The thermal decomposition of wood begins at around 220°C, with its individual components decomposing at subsequent temperatures (Tillman et al. 1981) (Table 2).

Table 2 Temperature ranges at which thermal degradation of biomass components occurs during pyrolysis.

Tabela 2 Zakresy temperatur, w których następuje degradacja termiczna składników biomasy podczas pirolizy.

Biomass component	Temperature range [°C]		
	Long, Y., Lin, S., & Wang, Y. (2015)	Szechyńska-Hebda, M., & Hebda, T. (2015)	Tillman, D. A., Rossi, A. J. & Kitto, W. D. (1981)
Cellulose	290-400 (360)	320-370	320-370
Hemicellulose	180-370 (300)	250-310	220-320
Lignin	200-580 (320)	220-500	320-500

The thermograms depict TG and DSC curves (Fig. 2 A-B, Fig. 3 C-D) from which temperatures corresponding to the maximum gas emission were determined. Analyses revealed differences in the pyrolysis process conducted for the same wood samples but differing in origin. For these temperatures, as well as consistently for temperatures of 350°C and 650°C, FT-IR spectra were shown. In the temperature range of 35-600°C, samples were heated in a neutral atmosphere (nitrogen). Moisture release from the sample occurs up to a temperature of 200°C, typically resulting in a loss of mass of 3-6%. Pyrolysis of organic matter takes place in the range of 200-600°C, accompanied by gas release.

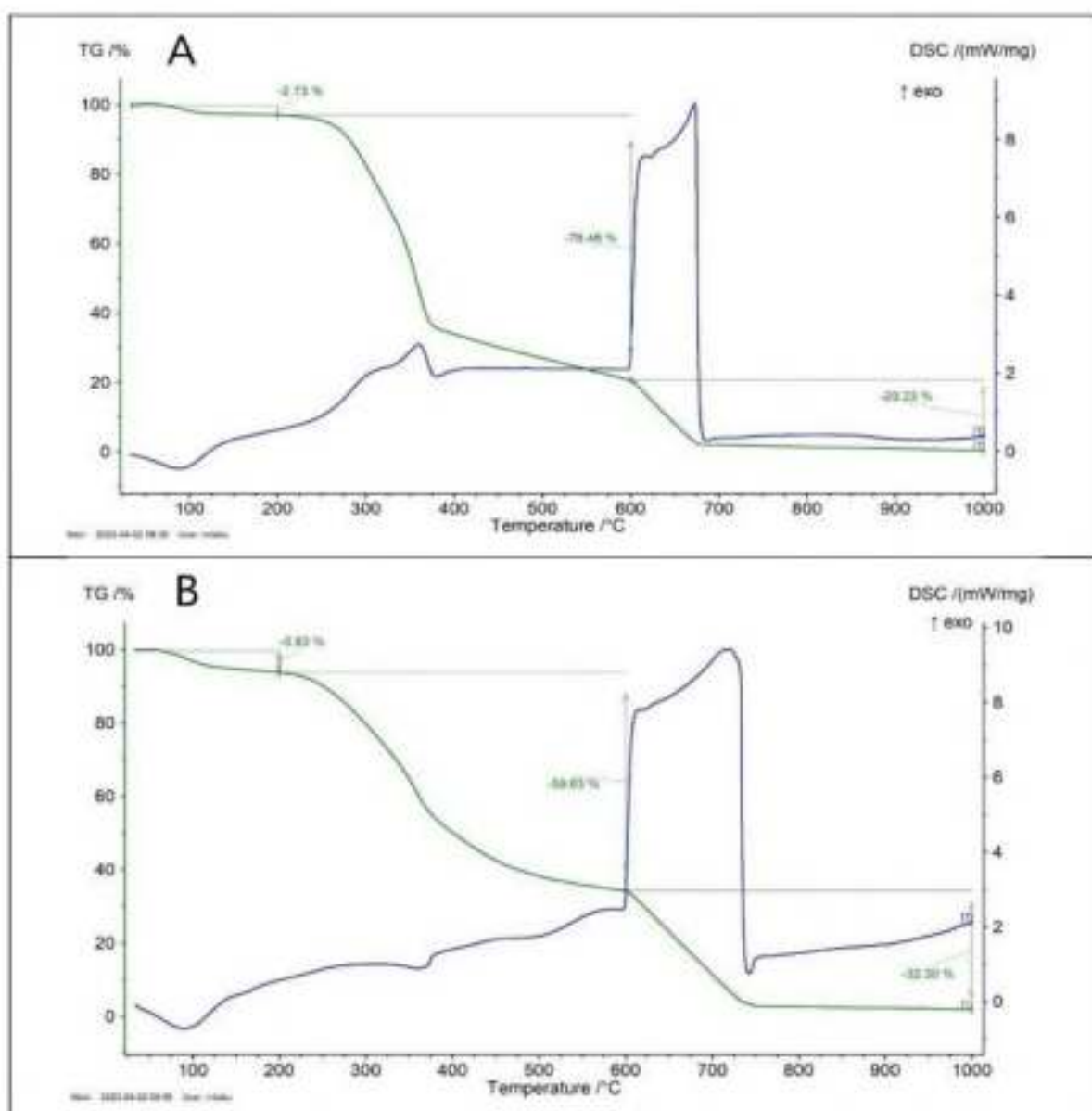


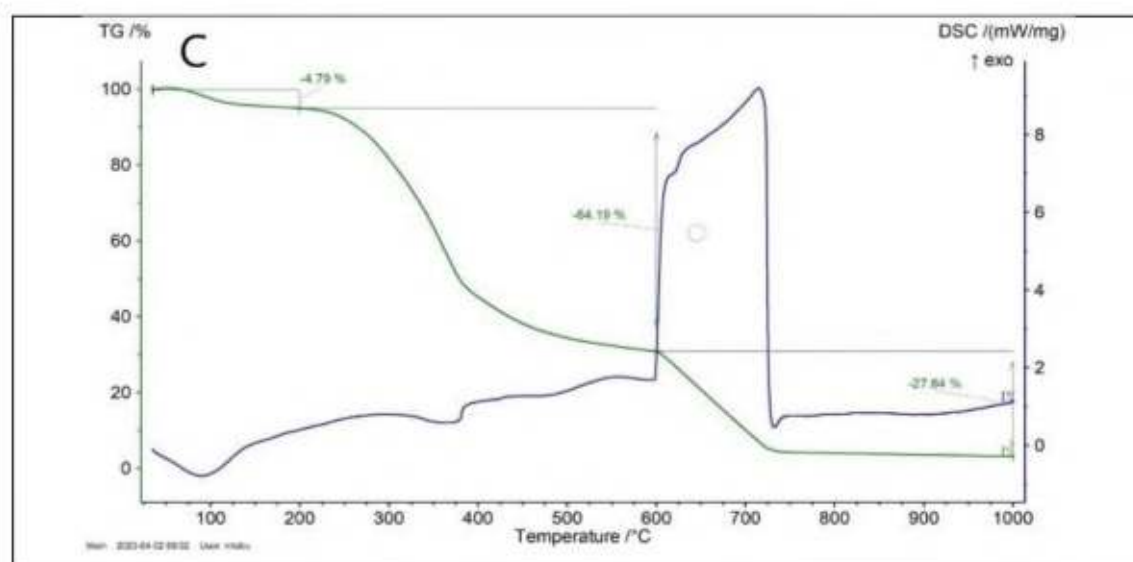
Fig. 2 A-B. Thermograms of alder samples (A – Małopolskie Voivodeship; B – Bory Tucholskie National Park) obtained from TG/DSC experiment.

Rys. 2 A-B. Termogramy próbek olchy (A - województwo małopolskie; B - Park Narodowy Bory Tucholskie) uzyskane z eksperymentu TG/DSC.

For samples A and B, gas emission occurs in the temperature range of 300-400°C. In the case of sample A, an endothermic peak is clearly visible on the DSC curve in this range, coupled with a significant mass loss (76.46% on the TG curve). A smaller mass loss (59.63%) was determined for sample B. Above 600°C, residual organic matter undergoes further combustion in an oxidizing atmosphere (synthetic air). The mass loss registered in this range indicates the amount of char obtained after pyrolysis. The total mass loss in the entire experiment is close to

100%, and the calculated difference (complementing to 100%) represents the amount of residue left after the ashing process. During pyrolysis, typically charcoal (char), gas with high combustion heat (pyrolytic gas, mainly methane and carbon monoxide), and a water fraction are formed, which includes methanol, acetic acid, and tar (Szechyńska-Hebda & Hebda 2011). Pyrolysis in samples A and B occurs at similar temperatures and often proceeds in two stages. The temperatures read from the peaks of the DTG curves (T_{max}) are 305(358)°C for sample A and 306(357)°C for sample B. The decomposition of biomass samples occurs in two stages, hence the T_{max} of the first, smaller peak is also provided in parentheses. The percentage content of char in the sample affects the thermal effect of its combustion reaction in the second stage of the experiment (in an oxidizing atmosphere). The measure of this thermal effect is the enthalpy of combustion, determined based on the DSC curve. The enthalpy of combustion of pyrolytic carbon (char) for sample A is 2963 J/g, and for sample B, it is 5487 J/g.

In Figure 3 C-D, thermograms of birch samples are presented. In this case, gas emission also occurs in the temperature range of 300-400°C. Endothermic peaks are visible on the DSC curves, combined with similar mass losses (C – 64.19% on the TG curve, D – 67.67%). Pyrolysis in samples C and D occurs at similar temperatures and often proceeds in two stages. The temperatures read from the peaks of the DTG curves (T_{max}) are 305(358)°C for sample C and 290(359)°C for sample D. The decomposition of biomass samples also occurs in two stages. The enthalpy of combustion of pyrolytic carbon (char) for sample C is 5154 J/g, and for sample D, it is 4968 J/g.)



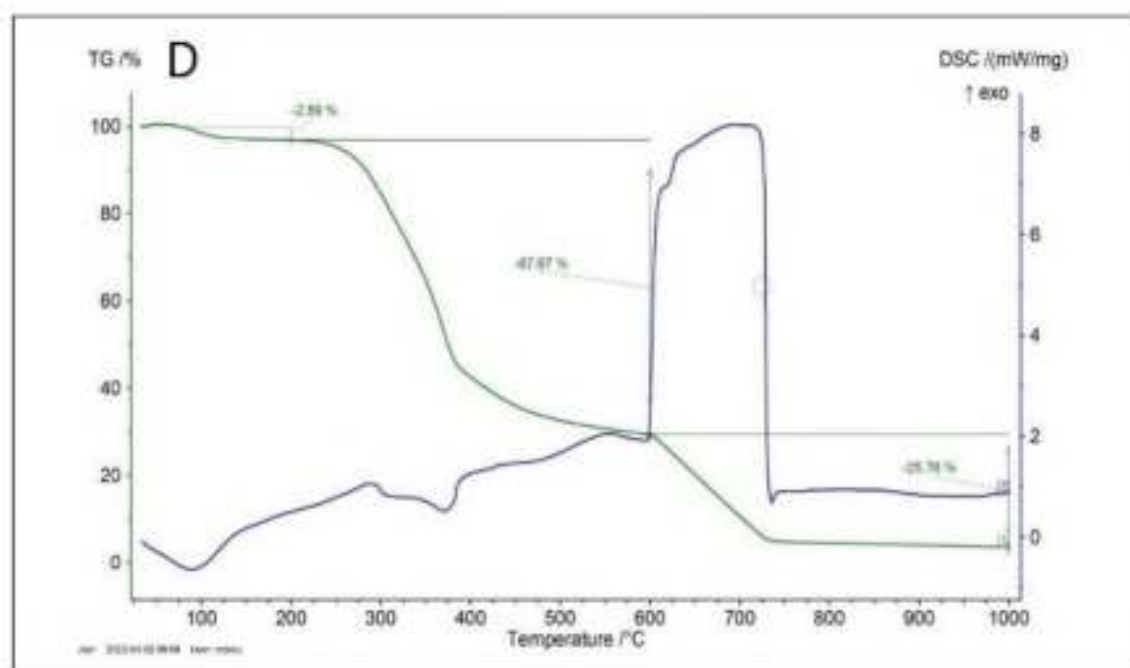


Fig. 3 C-D. Thermograms of birch samples (C – Małopolskie Voivodeship; D – “Bory Tucholskie” National Park) obtained from TG/DSC experiment.

Rys. 3 C-D. Termogramy próbek brzozy (C - województwo małopolskie; D - Park Narodowy "Bory Tucholskie") uzyskane z eksperymentu TG/DSC.

The lower the temperature at which pyrolysis occurs, the easier it is for side chains in organic compounds to detach, affecting the thermal stability of cell walls (Szechyńska-Hebda & and Hebda 2011). These components undergo degradation in different temperature ranges. There is also a mineral substance in wood, the content of which may vary depending on the arid mass of wood. Based on the TG/DSC experiment results, the alder ash content ranges from 2.24% by weight. (Bory Tucholskie National Park) To 0.58% by weight (Małopolskie Voivodeship), and birches from 3.68% by weight (“Bory Tucholskie” National Park) to 3.38% (Małopolskie Voivodeship). In addition to carbon, hydrogen, oxygen and nitrogen, there are calcium, potassium, magnesium, sulfur, phosphorus, copper and other elements, as well as silica and oxalates are often found on the surface of the wood cell wall (Demeyer et al. 2001).

For the examined wood samples, the phenomenon of endothermic bending, indicating no change in mass, was observed at temperatures of 700 – 750°C. This suggests the melting effect of the ash of the tested samples at that point in the process. The obtained thermograms and FT-IR spectra were presented graphically. The results of the analysis of gas products (FT-IR) are shown in Figure 4 A-B and Figure 5 C-D. FT-IR spectra were presented for

temperatures of 350°C (pyrolysis process) and 650°C (combustion of the residual char after pyrolysis).

At 350°C, mainly carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂) are released. The release of CO₂ is associated with cracking and restructuring of carbonyl and carboxyl groups, while CO is released due to the breakdown of C-O-C and C=O bonds. Visible vibrations of O-H and H-O-H bonds (in the ranges of 4000-3500 and 1900-1300 cm⁻¹, respectively) indicate the breakdown of bonds in the cellulose chain and the decomposition of other organic compounds, which is associated with the release of water. Thermal dehydration of cellulose into gases usually occurs through two competing reactions: depolymerization and dehydration (Burhenne et al. 2013).

The spectra obtained at 650°C show gases released during the combustion of char. The product of char combustion is CO₂, and the intensity of its release (expressed in absorbance units) depends on the amount of pyrolytic carbon remaining after the pyrolysis process.

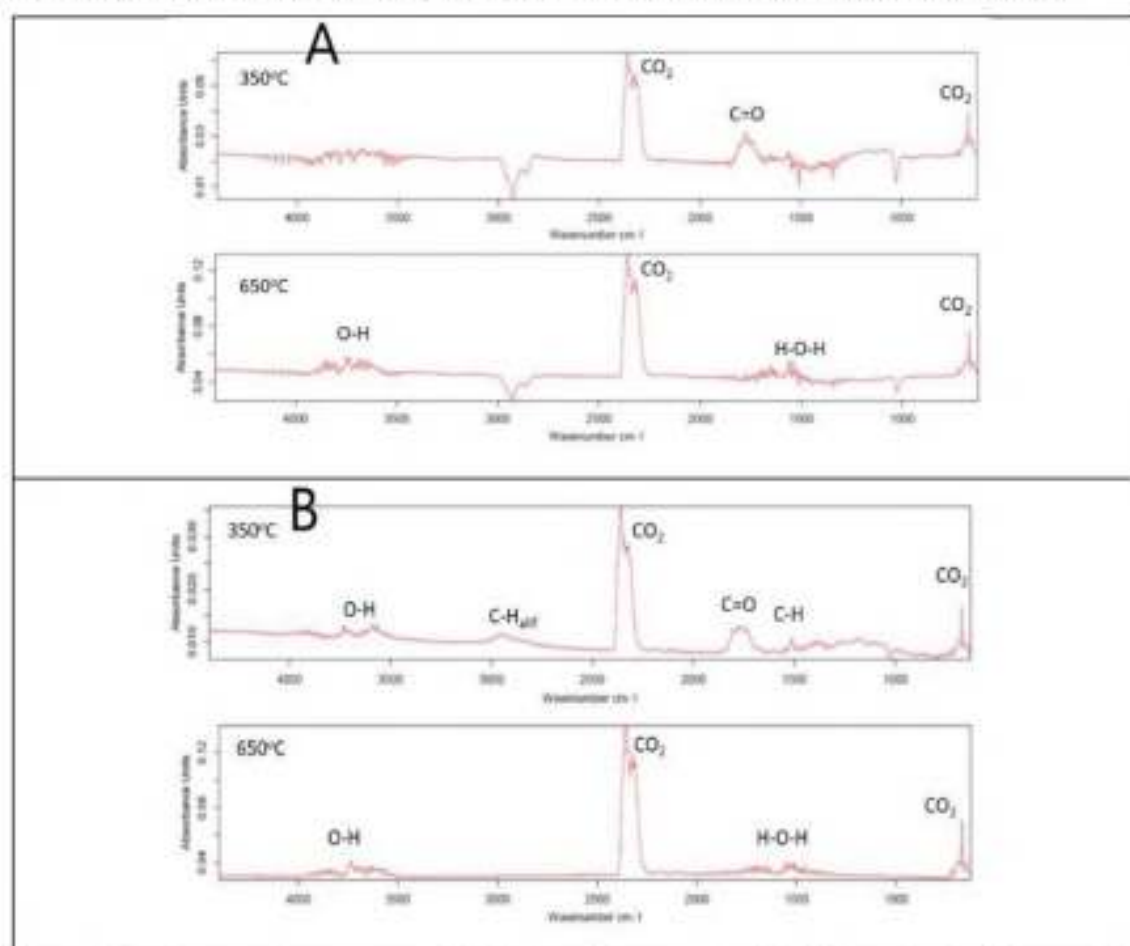


Fig. 4 A-B. FTIR spectra for temperatures of 350°C (pyrolysis process) and 650°C (combustion of the remaining char after pyrolysis) for alder samples (A - Malopolskie Voivodeship; B - Bory Tucholskie National Park).

Rys. 4 A-B. Widma FTIR dla temperatur 350°C (proces pirolizy) i 650°C (spalanie pozostałego po pirolizie węgla drzewnego) dla próbek olchy (A - województwo małopolskie; B - Park Narodowy Bory Tucholskie).

The FT-IR data of sample B provide significant information regarding the formation of volatile organic compounds from the pyrolysis of components of wood biomass. The simultaneous evolution of several volatile compounds with similar chemical structures limits the identification of each individual component through FT-IR spectral analysis.

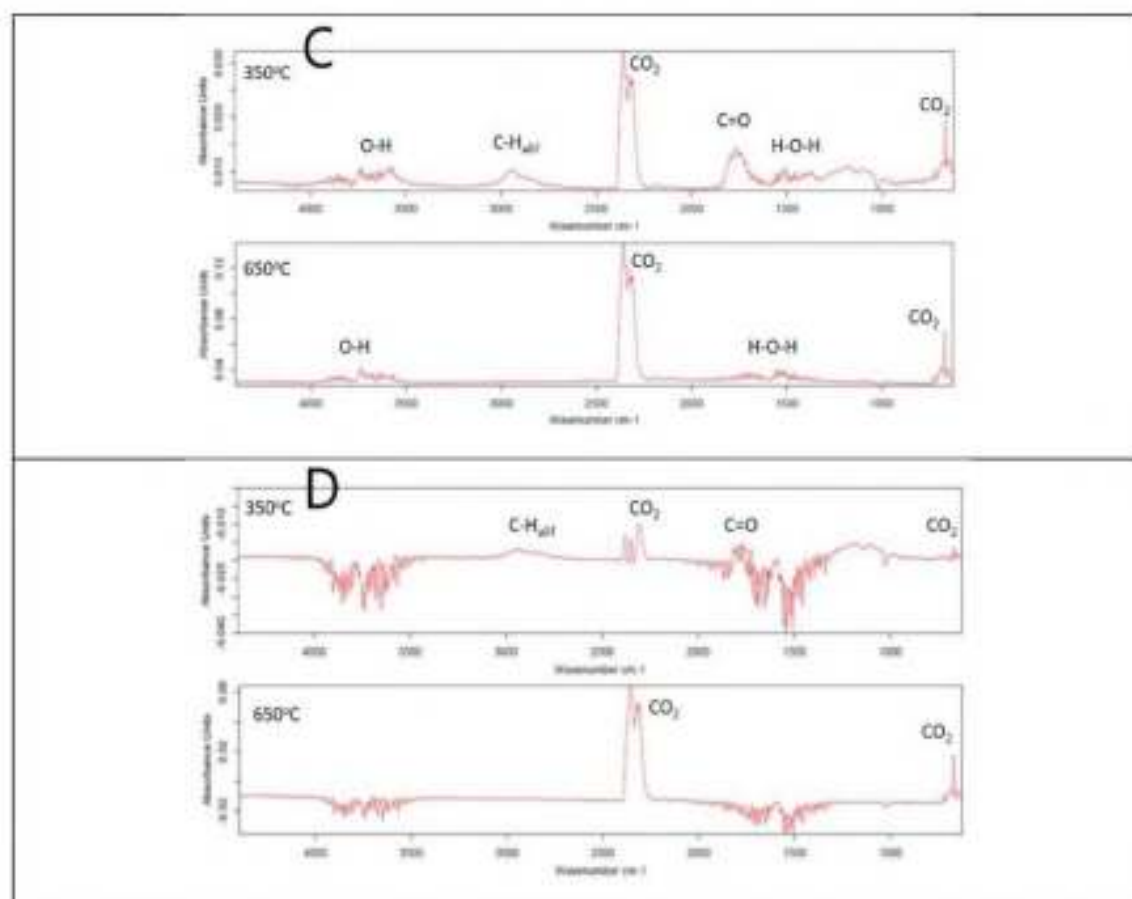


Fig. 5 C-D. FTIR spectra for temperatures of 350°C (pyrolysis process) and 650°C (combustion of the remaining char after pyrolysis) for birch samples (C - Małopolskie Voivodeship; D - "Bory Tucholskie" National Park).

Rys. 5 C-D. Widma FTIR dla temperatur 350°C (proces pirolizy) i 650°C (spalanie pozostałego po pirolizie węgla drzewnego) dla próbek brzozy (C - województwo małopolskie; D - Park Narodowy "Bory Tucholskie").

3. Chemical analysis of aqueous suspensions of biomass ashes

According to Vassileva et al. (2014), the content of soluble fractions (sulfates, chlorides, nitrates, poorly soluble phosphates) in biomass ashes can reach up to 61%.

The measured values of conductivity (C_{25}) and pH of aqueous suspensions from ashes, as well as selected chemical components, are presented in Table 3. Wilczyńska-Michalik et al.

(2018) [43] obtained a pH of 12 and conductivity of 3.86 mS/cm for the aqueous suspension of wood biomass ash (including birch). A slightly acidic reaction (pH = 6.70) characterizes the aqueous suspension of birch ash obtained in the Małopolskie Voivodeship, while the remaining samples of aqueous suspensions have alkaline pH values (pH = 9.98 – 10.52) within a similar range of values (Table 3). These values exceed the permissible pH level in aqueous suspensions A1, B1, and D1 required when introducing wastewater into water or soil, as well as regarding substances particularly harmful to the aquatic environment in Poland.

The results of conductivity of aqueous suspensions of ashes show greater variability, with higher conductivity values measured in ash samples from alder and birch, which originate from the "Bory Tucholskie" National Park (B1 – 2.190 mS/cm; D1 – 3.170 mS/cm).

Table 3 The leachability of contaminants from the aqueous suspensions of biomass ash.

Tabela 3 Wymywalność zanieczyszczeń z wodnych zawiesin popiołu z biomasy.

Leachability	A1	B1	C1	D1	Limit values (Rozporządzenie MŚ, MGMiŻŚ, 2014, 2019)
pH	9.98	10.27	6.70	10.52	6.5 – 9.0
C ₂₅ (mS/cm)	0.678	2.190	0.451	3.170	-
Ions (mg/L)					
Ca ²⁺	6.86	20.39	13.69	18.73	-
Mg ²⁺	6.59	60.68	8.74	80.30	-
Na ⁺	6.71	23.51	2.68	40.56	800.0
K ⁺	208.85	620.85	112.25	943.36	80.0
Cl ⁻	2.66	32.79	9.63	47.32	1000.0
SO ₄ ²⁻	26.48	1775.77	25.10	305.33	500.0
NO ₃ ⁻	3.36	29.15	1.48	31.64	30.0
PO ₄ ³⁻	5.67	20.61	40.24	19.62	-
Toxic elements (µg/L)					
Zn	1.6	1.8	3.3	2.5	2000.0
Cu	1.0	0.8	2.7	2.2	500.0
Ni	1.0	1.0	1.4	1.1	500.0

During the biomass combustion process, soluble compounds such as K, Na, Ca, and Mg are formed, resulting in a significant increase in the pH of aqueous suspensions of ashes. Conductivity measurements confirm that conductivity is a measure of the amount of salts dissolved in water. Salt emissions at landfills are associated with the leaching process. Therefore, their quantity will depend on water supply.

The aqueous eluates of ashes A1 and C1 are characterized by low leachability of SO_4^{2-} ions (Table 3) compared to the aqueous suspension of ash B1, for which the permissible value of sulfate ions has been exceeded more than 3 times. The conducted research showed very high leachability of potassium ions (620.854 - 943.369 mg/L) in samples B1 and D1. According to Dahlin et al. (2016), leaching of potassium from biomass ashes can lead to an increase in conductivity due to its increased concentration in the ash. Higher concentrations of leached potassium and sulfate ions likely result from the relatively high solubility of the potassium cation (Alves et al. 2019). The high leachability of these ions is confirmed by research results obtained by various authors (Jaworek et al. 2013; Vassilev et al. 2013; Wilczyńska-Michalik et al. 2018). Phosphates (V), NO_3^- , Na^+ and Ca^{2+} are leached to the least extent in all examined aqueous suspensions of ashes. The low concentration of chloride ions in aqueous suspensions of biomass ashes may be related to the organic occurrence of chlorine in woody biofuel (Vassilev et al. 2013). In aqueous suspensions of biomass ashes, NH_4^+ , F^- , and Br^- ions are present below the detectability limit of the method.

The differences in the occurrence of ions in ash samples determine the following sequence, from the highest to the lowest value:

sample B1: $\text{SO}_4^{2-} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{PO}_4^{3-} > \text{Ca}^{2+}$

sample D1: $\text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{PO}_4^{3-}$

Among the toxic metals leached from the aqueous suspensions of ashes, only Zn, Cu, and Ni were determined. The studies showed that Zn, Cu, and Ni are leached to a lesser extent from samples A1, B1, and D1. This is the result of leaching of pollutants under alkaline conditions. From the slightly acidic aqueous suspension of ash (sample C1), the amounts of leached Zn and Cu are slightly higher, at 3.3 $\mu\text{g/L}$ and 2.7 $\mu\text{g/L}$, respectively (Table 23). In none of the aqueous suspensions of biomass ash were the permissible values of Zn, Cu, and Ni exceeded.

Laboratory studies of aqueous suspensions of biomass ashes probably only partially reflect the simulation that would take place under environmental conditions, and therefore, according to Li et al. (2012), they should not be considered entirely safe for the environment.

4. The Biomass Ash Toxicity Indicator (BATI)

The Biomass Ash Toxicity Indicator (BATI) is used to assess the toxicity of individual potentially toxic elements, which are crucial in evaluating the suitability of biomass ash when used as fertilizer for agricultural purposes (Nahlik et al. 2019; S. Venkata Mohan and Reddy 1996 - modified). Values below 0 indicate exceeding the permissible limit when using a specific

ash for agricultural purposes, and a negative value represents the magnitude of this exceedance (Fig.6). The threshold values for ash were established based on the threshold levels obtained for compost from household waste:

$$BATI = \frac{BATI_{max} - PTE}{BATI_{max}}$$

where:

$BATI_{max}$ - limit value for potentially toxic elements:

Cd (0.7 mg/kg), Cr and Cu (70 mg/kg), Pb (45 mg/kg), Ni (25 mg/kg), Zn (200 mg/kg) (Rakshit et al.2018; Yang et al. 2022)

PTE – amount of the potentially toxic element in the sample

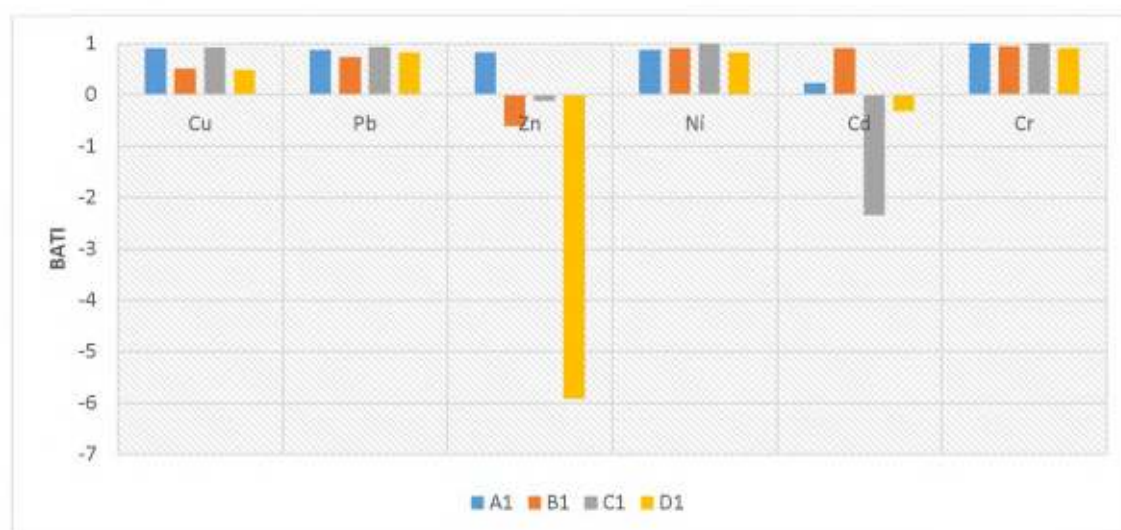


Fig.6. Biomass ash toxicity indicator (BATI) for biomass ash samples

Rys.6. Wskaźnik toksyczności popiołu z biomasy (BATI) dla próbek popiołu z biomasy

In the samples of biomass ashes, negative values were obtained for samples B1, C1, and D1 for zinc, and for samples C1 and D1, the limit for cadmium was exceeded.

Conclusions

In samples of raw alder and birch biomass, similar concentrations of Zn and Cu were determined regardless of origin, with higher concentrations found in birch samples from the "Bory Tucholskie" National Park. All wood biomass ashes are enriched in Zn and Cu. Higher concentrations of these elements were detected in ashes from burning birch from the "Bory Tucholskie" National Park. The higher concentration of these elements may be associated with organic matter in forest soils and their concentration in humus soil layers. A higher content of Ni was determined in the ash from alder from the Małopolskie Voivodeship, which may be

related to anthropogenic processes in the soil due to various sources of this element. Both biomass ash samples for birch exceeded the acceptable threshold limit for Zn and Cd, beyond which it may be problematic to use this ash for agricultural purposes. Based on the obtained research results, it is not possible to definitively determine which biomass and from which area are suitable for combustion in low-temperature energy combustion processes.

The conductivity values of water suspensions of biomass ashes vary greatly depending on the origin of the biomass. Potassium and sulfate ions are the dominant components in the water suspensions of alder and birch ashes from the "Bory Tucholskie" National Park. The leaching of potassium and sulfate ions does not meet the criteria for neutral waste, and their leaching should be considered a potentially negative factor in the environment. Due to the alkaline pH of the water suspensions of biomass ashes, the efficiency of leaching toxic elements is lower. The chemical composition of water suspensions of wood biomass ashes indicates the need for further research in this area to determine the leaching of pollutants from them under natural conditions.

Thermal analysis made it possible to analyze the reactivity of wood and examine the processes that wood undergoes during temperature changes. DSC/TG analysis showed lower thermal stability of alder obtained from the Małopolskie Voivodeship than alder from the "Bory Tucholskie" National Park. Based on the thermograms, hemicelluloses are probably the least durable component of wood. Further research in this area should be conducted at this stage. Thermal analysis of alder and birch biomass showed the influence of its composition and origin on behaviour under high-temperature conditions. It proved effective in observing biomass mass changes and their reactivity in the energy process, releasing fuel components, and analyzing the composition of gases emitted during the process.

REFERENCES

- Alves, C.A., Font, O., Moreno, N., Vincente, E.D., Duarte, M., Tarelho, L.A.C. and Querol, X., 2019. Mineralogical, chemical and leaching characteristics of ashes from residential biomass combustion. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, pp.22688–22703. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05231-w>.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B. and Scheffknecht, G., 2010. Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 3, pp.103-116. <https://doi.org/10.1007/s11869-009-0057-8>.
- Brebu, M., Tamminen, T. and Spiridon, I., 2013. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, pp.531-539. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.05.016>.

- Burlhenne, L., Messmer, J., Aicher, T. and Laborie, M.P., 2013. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101(1), pp.177-184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>.
- Chen, Q., Yang, R., Zhao, B., Li, Y., Wang, S., Wu, H. and Chen, C., 2014. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. *Fuel*, 134, pp.467-476. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.092>.
- Chowdhur, S., Mishra, M., Suganya, O. 2014. The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade An overview. *Ain Shams Engineering Journal*, Ain Shams University; <http://dx.doi.org/10.1016/j.asej.2014.11.005>
- Corma, A., Iborra, S. and Velty, A., 2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 107(6), pp.2411-2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- Cruz, G., Da Luz Pereira Rodrigues, A., Silva, D. and Gomes, W.C., 2020. Physical-chemical characterization and thermal behavior of cassava harvest waste for application in thermochemical processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143, pp.3611-3622. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09330-6>.
- Cruz, N.C., Rodrigues, S.M., Carvalho, L., Duarte, A.C., Pereira, E., Römken, P.F.A.M. and Tarelho, L.A.C., 2017. Ashes from fluidized bed combustion of residual forest biomass: recycling to soil as a viable management option. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp.14770-14778. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9013-6>.
- Dahlin, A.S., Eriksson, J., Campel, C.D. and Öborn, J., 2016. Soil amendment affects Cd uptake by wheat – are we underestimating the risk from chloride inputs? *Science of the Total Environment*, 554-555, pp.349-357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.049>.
- Demeyer, A., Voundi Nkana J.C, Verloo M.G., 2001. Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology* 77(3), pp.287-295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00043-2).
- Dziennik Urzędowy UE, 2023. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/1791 z dnia 13 września 2023 r. w sprawie efektywności energetycznej oraz zmieniająca rozporządzenie (UE) 2023/955 (wersja przekształcona). *L*, 231/1. (in Polish)
- EN-ISO18122:2023-01. 2023. ISO (International Organization of Standardization). Solid Biofuels. Determination of Ash Content. ICS 75.160.40.
- EUROSTAT (European Union), accessed 26 November 2023. Energy consumption in households. Available at: <https://ec.europa.eu/eurostat>.
- EUROSTAT and UNECE. *Joint Forest Sector Questionnaire Definitions*. 2021, United Nations Economic Commission for Europe, <https://unece.org/sites/default/files/2022-04/jq2021def-e.pdf>. Accessed 4 Feb. 2025.
- EUROSTAT <https://unece.org/sites/default/files/2022-04/jq2021def-e.pdf>, accessed 4 February 2025.
- EUROSTAT (European Union), accessed 26 November 2023. Wood as a source of energy. Available at: <https://ec.europa.eu/eurostat>.
- GUS – Główny Urząd Statystyczny, 2021. *Energy consumption in households in 2021*. Statistic Poland. (in Polish)
- Jagustyn, B., Bątopek-Giesa, N. and Wilk, B., 2011. Ocena właściwości biomasy wykorzystywanej do celów energetycznych. *CHEMIK*, 65(6), pp.557-563.

Jaworek, A., Czech, T., Sobczyk, A.T. and Krupa, A., 2013. Properties of biomass vs. coal fly ashes deposited in electrostatic precipitator. *Journal of Electrostatics*, 71, pp.165-175. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2013.01.009>.

Kabata Pendias, A. and Szeke, B., 2012. *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Puławy: Wydawnictwo IUNG-PIB.

Kubica, R., Szubel, M., Goryl, W., Mirowski, T., Filipowicz, M. 2022. Field testing of environmental performance of advanced local space heaters in reference to the EIG EMEP emission factors. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* Vol.53, Part C 102737; <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102737>

Kufka, D. and Pleśniak, L., 2017. Zagospodarowanie energetyczne odpadów fermentacyjnych oraz węgla brunatnego. *Górnictwo Odkrywkowe*, 58(1), pp.45-52.

Lhotka, R., Pokorná, P. and Ziková, N., 2019. Long-term trends in PAH concentrations and sources at rural background site in Central Europe. *Atmosphere*, 10(2019), 687. <https://doi.org/10.3390/atmos10110687>.

Li, L., Yu, C., Bai, J., Wang, Q. and Luo, Z., 2012. Heavy metal characterization of circulating fluidized bed derived biomass ash. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, pp.41-47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.053>.

Long, Y., Ruan, L., Lv, X., Su, J., Lv, Y., Su, Y. and Wen, Y., 2015. TG-FTIR analysis of pyrolusite reduction by major biomass components. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, pp.1691-1697. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.08.028>.

Madruga, D.G., Úbeda, R.M., Terroba, J.M., Dos Santos, S.G. and Garcia-Canbero, J., 2019. Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a representative urban location (indoor-outdoor) from South Europe: Assessment of potential sources and cancer risk to humans. *Indoor Air*, 29(2019), pp.817-827. <https://doi.org/10.1111/ina.12581>.

Makowska, M., Sowińska, A. and Spychala, M., 2018. Fractionation of organic compounds in wastewater from municipal sewage system - comparison of methods. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego*, 171(51), pp.25-39. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.8354>.

Maj, I. (2024) Management of fly ash from biomass combustion. *Rynek Energii* Nr 1 (170), 75-81

Michalik, M., Pogrzeba, M. and Wilczyńska-Michalik, W., 2013. Biomass combustion – a possible source of environmental pollution? *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts, Mineralogical Magazine*, 77(5), p.1753.

Nahlik, A.M., Blocksom, K.A., Herlihy, A.T., Kentula, M.E., Magee, T.K. and Paulsen, S.G., 2019. Use of national-scale data to examine human-mediated additions of heavy metals to wetland soils of the US. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(S1), p.336. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7315-5>.

Naik, T.R., Kraus, R.N., Siddique, R. 2002. Demonstration of manufacturing technology for concrete and CLSM utilizing wood ash from Wisconsin, Wisconsin Department of Natural Resources (Madison, WI) for project #1-06 UWM report no. CBU-2002-30, Center for By-products Utilization, Department of Civil Engineering and Mechanics, University of Wisconsin-Milwaukee.

Pastircakova, K., 2004. Determination of trace metal concentrations in ashes from various biomass materials. *Energy Education Science and Technology*, 13(2), pp.97-104. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/284673352>.

PN ISO 14911: 2001. Jakość wody - Oznaczanie Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej - Metoda dla wód i ścieków. ICS 13.060.50

PN-ISO 8288:2002. Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.

PN-EN 12457-1, 2006 – *Charakteryzowanie odpadów. Wymywanie. Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 1: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 2 l/kg w przypadku materiałów o wysokiej zawartości fazy stałej i wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).*

ISO 18122:2022 *Solid biofuels – Determination of ash content.*

PN-EN ISO 10304-1:2009 (2009) Jakość wody -- Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej -- Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów. ICS 13.060.50.

PN-EN ISO 18123:2016-01, 2016. *Solid biofuels – Determination of volatile matter content.*

PN-EN ISO 18125:2017-07, 2017. *Solid biofuels – Determination of calorific value.*

PN-EN ISO 18134-2:2017-03, 2017. *Solid biofuels – Determination of moisture content – Dryer method. Part 2: Total moisture – Simplified method.*

Rakshit, A., Sarkar, B. and Abhilash, P., 2018. *Soil amendments for sustainability: Challenges and perspectives*. CRC Press.

Rozporządzenie MG MiŻŚ 2019. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz.U. 2019 poz. 1311). (in Polish)

Rozporządzenie MŚ 2014. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800). (in Polish)

Smith, A.L., 1979. *Applied infrared spectroscopy: Fundamentals, techniques and analytical problem-solving* (Series Chemical Analysis 54). New York: John Wiley & Sons.

Smolka-Danielowska, D. and Jabłońska, M., 2022. Chemical and mineral composition of ashes from wood biomass combustion in domestic wood fired furnaces. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19, pp.5359–5372. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03506-9>.

Szechyńska-Hebda, M. and Hebda, M., 2011. Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych. *Czasopismo Techniczne – Technical Transactions*, 6(108), pp.227–234.

Szechyńska-Hebda, M. and Hebda, M., 2015. Sprzężone metody analizy termicznej w badaniach materiałów pochodzenia roślinnego. *LAB Laboratoria, Aparatura Badania*, 20(1), pp.6–13.

- Tarelho, L.A.C., Teixeira, E.R., Silva, D.F.R., Modolo, R.C.E., Labrincha, J.A. and Rocha, F.J.F.T., 2015. Characteristic of distinct ash flows in a biomass thermal power plant with bubbling fluidised bed combustor. *Energy*, 90, pp.387–402. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.036>.
- Tillman, D.A., Rossi, A.J. and Kitto, W.D., 1981. *Wood Combustion Principles, Processes and Economics*. New York: Academic Press.
- Uliasz-Bocheńczyk, A., Pawluk, A. and Sierka, J., 2015. Wymywalność zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management*, 31(3), pp.145–156. <https://doi.org/10.1515/gospo-2015-0032>.
- Vassilev, S.V., Baxter, D. and Vassileva, C.G., 2014. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. *Fuel*, 117, pp.152–183. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.024>.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. and Vassileva, C.G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part I: Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, pp.40–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.041>.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L. and Vassileva, C.G., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, pp.913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- Venkata Mohan, S., Nithila, P. and Jayarama Reddy, S., 1996. Estimation of heavy metals in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(2), pp.283–289. <https://doi.org/10.1080/10934529609376357>.
- Werle, S., 2021. *Termiczne przetwarzanie biomasy odpadowej jako element gospodarki obiegu zamkniętego*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Wieruszewski, M., Górna, A., Mydlarz, K. and Adamowicz, K., 2022. Wood biomass resources in Poland depending on forest structure and industrial processing of wood raw material. *Energies*, 15(2022), p.4897. <https://doi.org/10.3390/en1513489>.
- Wieruszewski, M., Górna, A., Stanula, Z. and Adamowicz, K., 2022. Energy use of woody biomass in Poland: Its resources and harvesting form. *Energies*, 15(2022), p.6812. <https://doi.org/10.3390/en15186812>.
- Wilczyńska-Michalik, W., Gasek, R., Michalik, M., Dańko, J. and Plaskota, T., 2018. Mineralogy, chemical composition and leachability of ash from biomass combustion and biomass–coal co-combustion. *MINERALOGIA*, 49(1-4), pp.67–97. <https://doi.org/10.2478/mipo-2018-0008>.
- Yang, K.D., Ye, X.J., Su, J., Su, H.F., Long, Y.E., Lv, X.Y. and Wen, Y.X., 2013. Response surface optimization of process parameters for reduction roasting of low-grade pyrolusite by bagasse. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(2), pp.548–555. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62498-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62498-X).
- Zajac, G., Szyszlak-Bargłowicz, J. and Szczepanik, M., 2019. Influence of biomass incineration temperature on the content of selected heavy metals in the ash used for fertilizing purposes. *Applied Sciences*, 9, p.1790. <https://doi.org/10.3390/app9091790>.

Abstract

Experimental studies were conducted in laboratory conditions to assess the suitability of alder and birch for use in individual home furnaces and the potential storage of ashes in the environment. Raw biomass samples were combusted at $450\text{--}500\pm 15^\circ\text{C}$. The tree species (alder and birch) originated from Poland (Małopolskie Voivodeship) and the "Bory Tucholskie" National Park (Pomorskie Voivodeship). This study aimed to determine the content of toxic metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl) in raw biomass and its ashes, ions eluted from water eluates of ash, and to analyze the thermal degradation process of wood. In addition to the analysis, the study used inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and ion chromatography (IC), and thermogravimetric analysis analyses (TG/DSC) and powder X-ray diffraction. The content of volatile parts in wood biomass ranges between 67.2–82.5%, ash content 2.9–19.1% and calorific value 14.8–17.1 MJ/kg. Moisture content in the wood biomass ranges from 14.6–18.7% (birch) and 17–19.2% (alder). The content of toxic metals was generally low in raw biomass, except for Co, Zn and Ni, and higher in ashes, varying depending on the origin of the biomass. TG/DSC curves allowed for the identification of the main stages of wood biomass degradation, corresponding to moisture content in the range of 2.73–5.83% (wt.%), ash (0.58–3.68% wt.%), volatile matter (59.63–76.46% wt.%), and fixed carbon (20.23–32.3% wt.%). Higher sulfate and potassium ions concentrations were detected in water eluates of ashes from the "Bory Tucholskie" National Park. The research results do not indicate that alder and birch may be used for low-temperature combustion, however, it is advisable to conduct comprehensive studies-research in this area.

Streszczenie

Przeprowadzono badania eksperymentalne w warunkach laboratoryjnych w celu oceny przydatności olchy i brzozy do wykorzystania w indywidualnych piecach domowych oraz potencjalnego wykorzystania i składowania popiołów w środowisku. Próbkę biomasy surowej spalano w temperaturze $450\text{--}500\pm 15^\circ\text{C}$. Gatunki drzew pochodzą z Polski (województwo małopolskie) oraz z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” (województwo pomorskie). Celem niniejszego badania było określenie zawartości metali toksycznych (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Tl) w biomacie surowej i jej popiołach, wymywanych jonów z eluatów wodnych popiołów i analiza procesu termicznej degradacji drewna. W badaniach wykorzystano metodę spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) i chromatografię jonową (IC), wykonano analizy termogravimetryczne (TG/DSC) oraz dyfrakcję rentgenowską metodą proszkową (XRD). Zawartość części lotnych w biomacie drzewnej waha się między 67,2–82,5%, zawartość popiołu 2,9–19,1%, a wartość kaloryczna wynosi 14,8–17,1 MJ/kg. Zawartość wilgoci w biomacie drzewnej waha się między 14,6–18,7% (brzoza) i 17–19,2% (olcha). Skład mineralny badanych próbek jest mało zróżnicowany.

Zawartość metali toksycznych jest na ogół niska w biomasie surowej, z wyjątkiem miedzi, cynku i niklu, oraz wyższa w popiołach, zróżnicowana w zależności od pochodzenia biomasy. Krzywe TG/DSC pozwoliły zidentyfikować główne etapy degradacji biomasy drzewnej, które odpowiadają zawartości wilgoci w zakresie 2,73–5,83% (wag.), popiołu 0,58–3,68% (wag.), materiałów lotnych 59,63–76,46% (wag.) oraz węgla stałego 20,23–32,3% (wag.). Wyższe stężenia jonów siarczanowych i potasowych oznaczono w eluatach wodnych popiołów z Parku Narodowego „Bory Tucholskie”. Wyniki badań niejednoznacznie wskazują, że olcha i brzoza mogą być wykorzystane w spalaniu niskotemperaturowym; jednak wskazane jest prowadzenie kompleksowych badań w tym zakresie.

Reply:

<https://www.editorialsystem.com/gsm/article/480438/view/#messages>

Editorial Office of Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management

Sosnowiec, 27.04.2025

Joanna Adamczyk

**OŚWIADCZENIE OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE
W POWSTAWANIE PRACY**

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykowski Tomasz Wojciech: Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion, Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management, vol. 39, no. 2, 2023, pp. 87-108, DOI:10.24425/gsm.2023.145882

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji badania i przygotowaniu metodologii (dobór próbek biomasy i węgla, parametry spalania w temperaturze 850°C, suszenie i mielenie materiału), nadzorowaniu badań, redakcji manuskryptu

Adamczyk Joanna

podpis

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Sosnowiec, dnia 24.04.2025

Danuta Smółka-Danielowska
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauk o Ziemi
Afiliacja

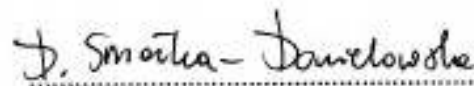
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Smółka-Danielowska D., Krzątała A., Krzykowski T. (2023) Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management* 39(2), 870108. doi:10.24425/gsm.2023.145882

(autorzy, rok wydania, tytuł, czasopismo lub wydawca, tom, strony)

Mój udział polegał na interpretacji wyników analiz REE, korekcie tekstu przygotowanego do publikacji i jego wysyłce jako autora korespondencyjnego.



Podpis współautora publikacji

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Miejsce Sosnowiec., dnia 25.04.2025

Arkadiusz Krzątała

Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Przyrodniczych

Instytut Nauk o Ziemi

Afilacja

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykowski Tomasz
Wojciech: Chemical and mineral composition of Bottom ash from agri-food biomass produced under low
combustion conditions, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 21, 2024,
pp. 4025-4036, DOI:10.1007/s13762-023-05255-3

Mój udział polegał na wykonaniu badań SEM-EDS, interpretacji uzyskanych danych oraz proof-reading.



Podpis współautora publikacji

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Miejsce Sosnowiec., dnia 25.04.2025

Tomasz Krzykowski
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Przyrodniczych
Instytut Nauk o Ziemi
Afilacja

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykowski Tomasz
Wojciech: Chemical and mineral composition of Bottom ash from agri-food biomass produced under low
combustion conditions, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 21, 2024,
pp. 4025-4036, DOI:10.1007/s13762-023-05255-3

Mój udział polegał na wykonaniu analiz metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), interpretacji
uzyskanych dyfraktogramów oraz wykonaniu obliczeń.


Podpis współautora publikacji

Sosnowiec, 27.04.2025

Joanna Adamczyk

**OŚWIADCZENIE OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE
W POWSTAWANIE PRACY**

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykowski Tomasz
Wojciech: Chemical and mineral composition of Bottom ash from agri-food biomass produced under low
combustion conditions, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 21, 2024, pp.
4025-4036, DOI:10.1007/s13762-023-05255-3

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji i celów oraz nadzorowaniu badań, obliczaniu wskaźników,
opracowywaniu rysunków, tabel i wykresów, redakcji manuskryptu

.....Adamczyk Joanna.....

podpis

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Sosnowiec, dnia 24.04.2025

Danuta Smółka-Danielowska
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauk o Ziemi
Afiliacja

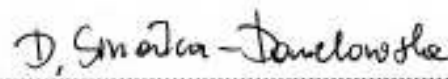
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Smółka-Danielowska D., Krzątała A., Krzykowski T. (2024) Chemical and mineral composition of bottom ash from agri-food biomass produced under low combustion conditions. International Journal of Environmental Science and Technology 21, 4025-4036.doi:10.1007/s13762-023-05255-3

(autorzy, rok wydania, tytuł, czasopismo lub wydawca, tom, strony)

Mój udział polegał na interpretacji wyników stężeń PPT, ostatecznej korekcie tekstu przygotowanego do publikacji i wysyłce tekstu jako autora korespondencyjnego.



Podpis współautora publikacji

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Miejsce Sosnowiec., dnia 25.04.2025

Arkadiusz Krzątała

Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Przyrodniczych

Instytut Nauk o Ziemi

Afiliacja

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykawski Tomasz
Wojciech: Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal
combustion/co-combustion, Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management,
vol. 39, no. 2, 2023, pp. 87-108, DOI:10.24425/gsm.2023.145882

Mój udział polegał na wykonaniu badań SEM-EDS, interpretacji uzyskanych danych oraz proof-reading.



Podpis współautora publikacji

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Miejsce Sosnowiec., dnia 25.04.2025

Tomasz Krzykowski
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Przyrodniczych
Instytut Nauk o Ziemi
Afiliacja

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk Joanna, Smółka-Danielowska Danuta, Krzątała Arkadiusz Adrian, Krzykowski Tomasz
Wojciech: Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal
combustion/co-combustion, Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management,
vol. 39, no. 2, 2023, pp. 87-108, DOI:10.24425/gsm.2023.145882

Mój udział polegał na wykonaniu analiz metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), interpretacji
uzyskanych dyfraktogramów oraz wykonaniu obliczeń.


.....Tomasz Krzykowski.....

Podpis współautora publikacji

Sosnowiec, 27.04.2025

Joanna Adamczyk

**OŚWIADCZENIE OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE
W POWSTAWANIE PRACY**

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Smółka-Danielowska D. (2025) Assessment of pollution by potentially toxic elements of agri-food biomass combustion ashes under different temperature regimes. Archives of Environmental Protection Vol. 50 no. 4, 64–74. doi:10.24425/aep.2025.153750

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji i zaprojektowaniu badania, opracowaniu metodologii (dobór i przygotowanie próbek), obliczeniu i weryfikacji wskaźników geochemicznych (BATI, Cf, PLI, CD), interpretacji wyników stężeń PPT, przygotowaniu wykresów i tabel, redakcji manuskryptu oraz koordynacji procesu publikacji.

Adamczyk Janna

.....
podpis

Sosnowiec, 27.04.2025

Joanna Adamczyk



**OŚWIADCZENIE OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE
W POWSTAWANIE PRACY**

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Smółka-Danielowska D. (2025) Assessment of pollution by potentially toxic elements of agri-food biomass combustion ashes under different temperature regimes. Archives of Environmental Protection Vol. 50 no. 4, 64–74. doi:10.24425/aep.2025.153750

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji i zaprojektowaniu badania, opracowaniu metodologii (dobór i przygotowanie próbek), obliczeniu i weryfikacji wskaźników geochemicznych (BATI, Cf, PLI, CD), interpretacji wyników stężeń PPT, przygotowaniu wykresów i tabel, redakcji manuskryptu oraz koordynacji procesu publikacji.

Adamczyk Joanna

podpis

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Sosnowiec, dnia 24.04.2025

Danuta Smółka-Danielowska
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauk o Ziemi
Afilacja

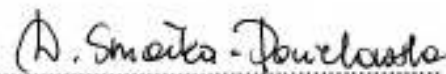
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Smółka-Danielowska D. (2025) Assessment of pollution by potentially toxic elements of agri-food biomass combustion ashes under different temperature regimes. Archives of Environmental Protection Vol. 50 no. 4, 64–74. doi:10.24425/aep.2025.153750

(autorzy, rok wydania, tytuł, czasopismo lub wydawca, tom, strony)

Mój udział polegał na interpretacji wyników stężeń PPT, sprawdzenia poprawności obliczeń indeksów geochemicznych i korekcie tekstu przygotowanego do publikacji.



Podpis współautora publikacji

Sosnowiec, 27.04.2025

Joanna Adamczyk

**OŚWIADCZENIE OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE
W POWSTAWANIE PRACY**

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Labus M., Danuta Smółka_Danielowska D (2025) Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution. Artykuł po recenzjach, przyjęty do publikacji w czasopiśmie Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management (GSM-00529-2024-03) (publikacja zaakceptowana do druku)

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji i zaprojektowaniu badania, opracowaniu metodologii (dobór i przygotowanie próbek), interpretacji wyników stężeń PPT, wymywalności popiołów, obliczeniu wskaźnika BATI, redakcji manuskryptu oraz pełnienie funkcji autora korespondencyjnego (prowadzenie korespondencji z redakcją, nadzorowanie procesu recenzji i wysyłki artykułu).

.....
Adamczyk Joanna
podpis

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Sosnowiec, dnia 24.04.2025

Danuta Smółka-Danielowska
Imię i nazwisko współautora publikacji

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauk o Ziemi
Afilacja

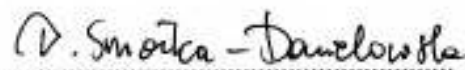
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że w pracy:

Adamczyk J., Labus M., Danuta Smółka-Danielowska D (2025) Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution. Artykuł po recenzjach, przyjęty do publikacji w czasopiśmie Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management (publikacja zaakceptowana do druku)

(autorzy, rok wydania, tytuł, czasopismo lub wydawca, tom, strony)

Mój udział polegał na przygotowaniu wniosku w celu pozyskaniu próbek drewna z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” i ostatecznej korekcie tekstu przygotowanego do publikacji.



Podpis współautora publikacji

OŚWIADCZENIE

WSPÓŁAUTORA OSOBY UBIEGAJĄCEJ SIĘ O WŁASNYM WKŁADZIE W POWSTAWANIE PRACY

Miejsce ...Gliwice....., dnia ...15.04.25...

Małgorzata Labus
Imię i nazwisko współautora publikacji

Politechnika Śląska
Afilacja

OŚWIADCZENIE

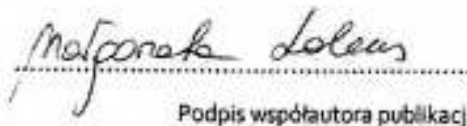
Oświadczam, że w pracy:

Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution, Gospodarka Surowcami Mineralnymi (w druku)

(autorzy, rok wydania, tytuł, czasopismo lub wydawca, tom, strony)

Mój udział polegał na ...wykonaniu i interpretacji analiz TGA-FTIR.....

~~opisać szczegółowo swój własny – (a nie osoby ubiegającej się*) – udział w powstaniu pracy, (np. mój udział w powstanie tej publikacji polegał na wykonaniu doświadczeń techniką, analizie statystycznej wyników eksperymentów zilustrowanych na rys., przygotowaniu tekstu manuskryptu zamieszczonego w rozdziale, kierowaniu projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy, itp.).~~



Podpis współautora publikacji