



**INSTYTUT CHEMICZNEJ
PRZERÓBKI WĘGLA**



VII Konferencja
„Paliwa z odpadów”
Chorzów, 14-16 marca 2017

PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE BADANYCH PALIW Z ODPADÓW

dr Łukasz Smeadowski
mgr Agnieszka Skawińska

Badania właściwości paliw

Zgodnie z obowiązującym prawem, odpady komunalne, dla których przekroczone będą wartości graniczne dotyczące zawartości:

całkowitego węgla organicznego (TOC) – 5% s.m.,

straty przy prażeniu (LOI) – 8% s.m. oraz

ciepła spalania – maksimum 6 MJ/kg s.m.,

nie mogą być deponowane na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

0-6MJ/kg_{suchej masy}

składowanie

6-20MJ/kg_{suchej masy}

Termiczne przetwórstwo

>20MJ/kg_{suchej masy}

cementownie

Bez ciepłownictwa/energetyki niemożliwe będzie zagospodarowanie całego strumienia paliw wtórnych w krajowej gospodarce

Badania właściwości paliw

Ciepłownictwo, podobnie jak przemysł cementowy, będzie oczekiwało produktu o ściśle określonych parametrach jakościowych.

Zapewnienie ustabilizowanego pod względem jakości paliwa jest jednym z niezbędnych kryteriów, które powinien spełnić producent paliwa z odpadów, chcący liczyć się na rynku dostawców.

Badania właściwości paliw

Odpady są zróżnicowane pod względem składu oraz właściwości fizykochemicznych, co może generować komplikacje podczas ich zastosowania w procesach termicznych.

Produkcja paliw z odpadów w pewnym stopniu rozwiązuje problem niejednorodności składu i niestabilności parametrów.

Przetwarzanie odpadów do kwalifikowanych paliw eliminuje zagrożenia środowiskowe i technologiczne, skutkuje zwiększeniem ilości produkowanej energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł odnawialnych oraz pozwala na wzrost poziomu wykorzystania odpadów.

Wysortowane frakcje odpadów komunalnych takie jak: tworzywa sztuczne, tkaniny, papier, tektura, odpady gumowe są powszechnymi substratami do produkcji paliw alternatywnych.

Właściwości komponentów

Tworzywa sztuczne

	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość rtęci	Zawartość części lotnych
	W _t ^r [%]	A ^a [%]	Q _i ^r [J/g]	S _t ^a [%]	C _a ^t [%]	H _a ^t [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	Hg ^d [ppm]	V ^{daf} [%]
Średnia	2,5	16	24100	0,20	65,0	7,00	1,90	0,86	0,055	87,0
Max	5	18	37956	0,45	89,2	11,89	11,8	2,50	0,076	93,2
Min	0,2	0,2	14592	0,02	46,5	4,06	0,05	0,005	0,041	82,7
Mediana	2,5	9,9	22700	0,18	62,1	6,71	0,3	0,35	0,048	86,8

Odpady z produkcji mebli

	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość rtęci	Zawartość części lotnych
	W _t ^r [%]	A ^a [%]	Q _i ^r [J/g]	S _t ^a [%]	C _a ^t [%]	H _a ^t [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	Hg ^d [ppm]	V ^{daf} [%]
Średnia	12,0	2,0	15800	0,04	47,0	5,60	5,70	0,030	0,012	80,60
Max	34,6	9,2	18002	0,17	53,7	6,04	34,95	0,071	0,029	84,73
Min	4,8	0,7	4188	0,02	44,1	5,30	0,19	0,009	0,003	79,29
Mediana	8	1,5	16696	0,035	47,1	5,65	4,36	0,031	0,004	80,39

Właściwości komponentów

Podkłady kolejowe

	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość rtęci	Zawartość części lotnych
	Wt ^r [%]	A ^a [%]	Qi ^r [J/g]	St ^a [%]	C ^t _a [%]	H ^t _a [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	Hg ^d [ppm]	V ^{daf} [%]
Średnia	23,5	1,4	14300	0,05	51,5	5,80	3,15	0,033	0,018	84,0
Max	43,8	2,5	18945	0,09	55,8	6,23	0,26	0,018	0,049	86,2
Min	9,6	0,2	10427	0,02	49	5,24	0,1	0,018	0,006	82,73
Mediana	27,4	0,4	14580	0,05	52,8	5,74	0,16	0,018	0,02	84,55

Opony i tworzywa gumowe

	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość części lotnych
	Wt ^r [%]	A ^a [%]	Qi ^r [J/g]	St ^a [%]	C ^t _a [%]	H ^t _a [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	V ^{daf} [%]
Średnia	2,8	11,3	32486	1,65	78,0	6,90	0,46	0,099	68,80
Max	6,1	18,4	35039	2,02	85,7	8,84	1,2	0,315	79,56
Min	0,9	5,4	29066	0,94	71,6	3,58	0,16	0,005	62,3
Mediana	2,4	10,3	33327	1,69	80,75	7,125	0,365	0,068	68,27

Właściwości komponentów

Papier, kartony itp.

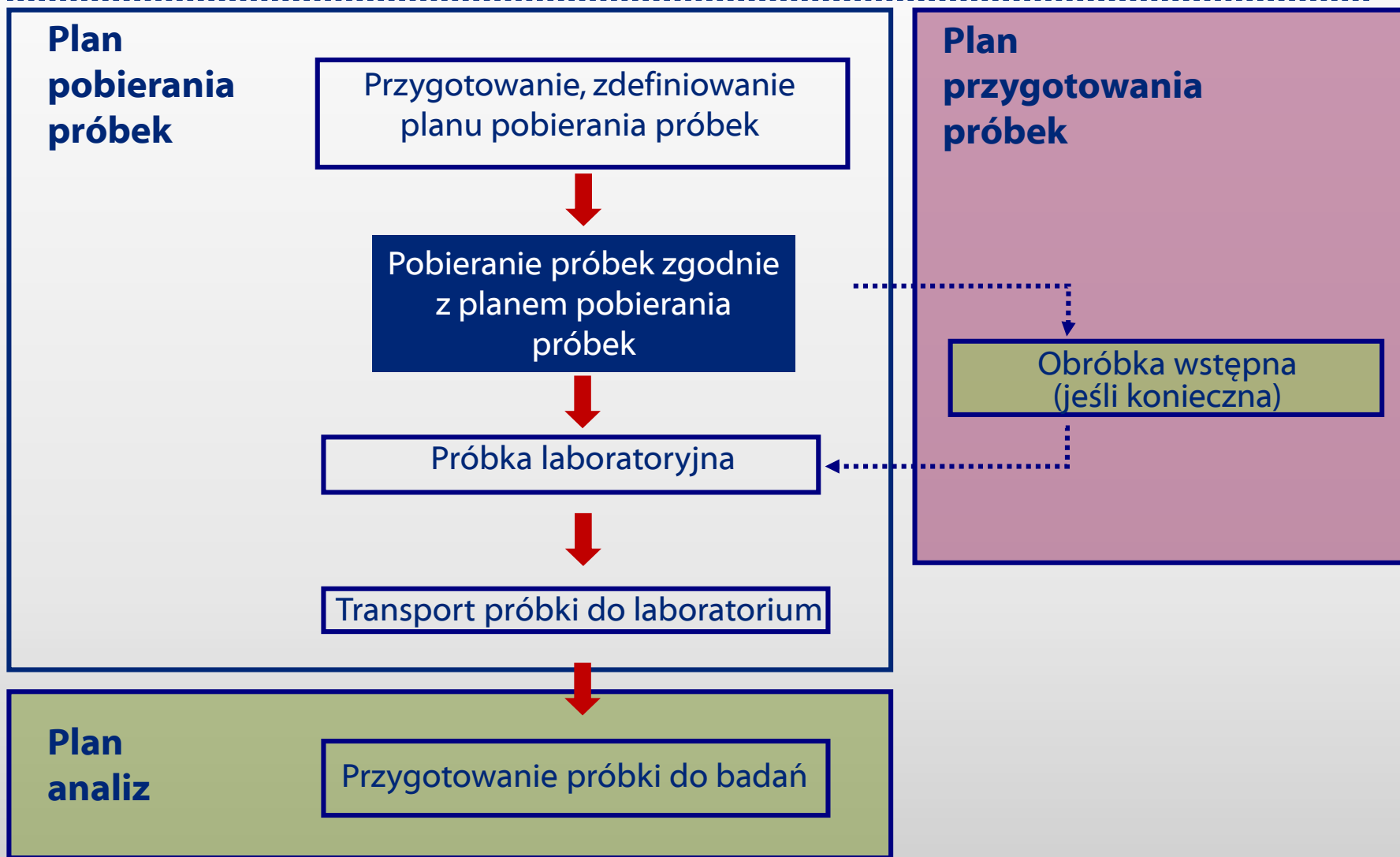
	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość rtęci	Zawartość części lotnych
	Wt ^r [%]	A ^a [%]	Qi ^r [J/g]	St ^a [%]	C ^t _a [%]	H ^t _a [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	Hg ^d [ppm]	V ^{daf} [%]
Średnia	13,5	15,5	14300	0,18	44,5	5,50	0,65	0,300	0,034	74,5
Max	26,4	36,8	22842	1,11	55,7	7,56	2,97	1,407	0,051	87,08
Min	2,9	5,9	10529	0,03	31,1	3,25	0,07	0,026	0,017	6,6
Mediana	14,35	14,6	13557	0,1	45,55	5,22	0,29	0,1305	0,034	84,1

SRF - różnorodne

	Zawartość wilgoci całkowitej	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Zawartość siarki całkowitej	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość chloru	Zawartość rtęci	Zawartość części lotnych
	Wt ^r [%]	A ^a [%]	Qi ^r [J/g]	St ^a [%]	C ^t _a [%]	H ^t _a [%]	N ^a [%]	Cl ^a [%]	Hg ^d [ppm]	V ^{daf} [%]
Średnia	14,8	21,4	20360	0,45	55,5	6,40	1,15	0,860	0,270	75,60
Max	73,8	45,5	32788	1,38	74,6	10,3	3,51	8,774	0,615	94,38
Min	0,2	1,9	1444	0,03	23,1	1,66	0,23	0,005	0,104	36,37
Mediana	8,5	18,45	20527	0,38	56,7	6,45	1,085	0,661	0,221	84,62

Jak określić stabilność właściwości fizykochemicznych odpadów?

Pobieranie próbek paliw z odpadów - PN-EN 15442:2011



Plan pobierania próbek

Pobieranie próbek jest bardzo istotnym etapem prowadzenia analizy jakości każdego rodzaju paliw, a w szczególności dotyczy to stałych paliw wtórnych, co wynika z ich niejednorodności. Aby w sposób reprezentatywny móc przeprowadzić badania jakości paliw, najpierw należy we właściwy sposób opracować plan pobierania próbek. W szczególności, plan ten powinien uwzględniać:

- wielkość produkcji paliwa,
- ilość strumieni, z których paliwo będzie pobierane,
- częstotliwość pobierania próbek cząstkowych (dobowo/zmianowo itp.),
- sposób przygotowania próbek ogólnych (dobowych/tygodniowych itp.).

Morfologia paliw z odpadów

Analiza morfologiczna stanowi najważniejsze źródło informacji o odpadach i jest przeprowadzana w celu poznania składu grupowego paliwa alternatywnego. Masa reprezentatywnej próbki do przeprowadzania badań morfologii odpadów powinna wynosić 100 kg. Frakcje odpadów, charakteryzujące się określonymi właściwościami, posiadają predyspozycje paliwowe i warunkują przebieg procesów technologicznych z udziałem odpadów komunalnych.

Fluktuacje jakości paliw

Skład morfologiczny odpadów zmienia się w czasie zarówno w ujęciu sezonowym (w zależności od pory roku), jak również w ujęciu długotrwałym (w wyniku zmian gospodarczych). Analiza fluktuacji sezonowych jest bardzo istotna ze względu na określenie tego, czy możliwa jest ciągła produkcja paliwa o zadanej jakości, a jeśli nie, to jak dużych zmian jakościowych na przestrzeni roku można się spodziewać.

Fluktuacje jakości paliw

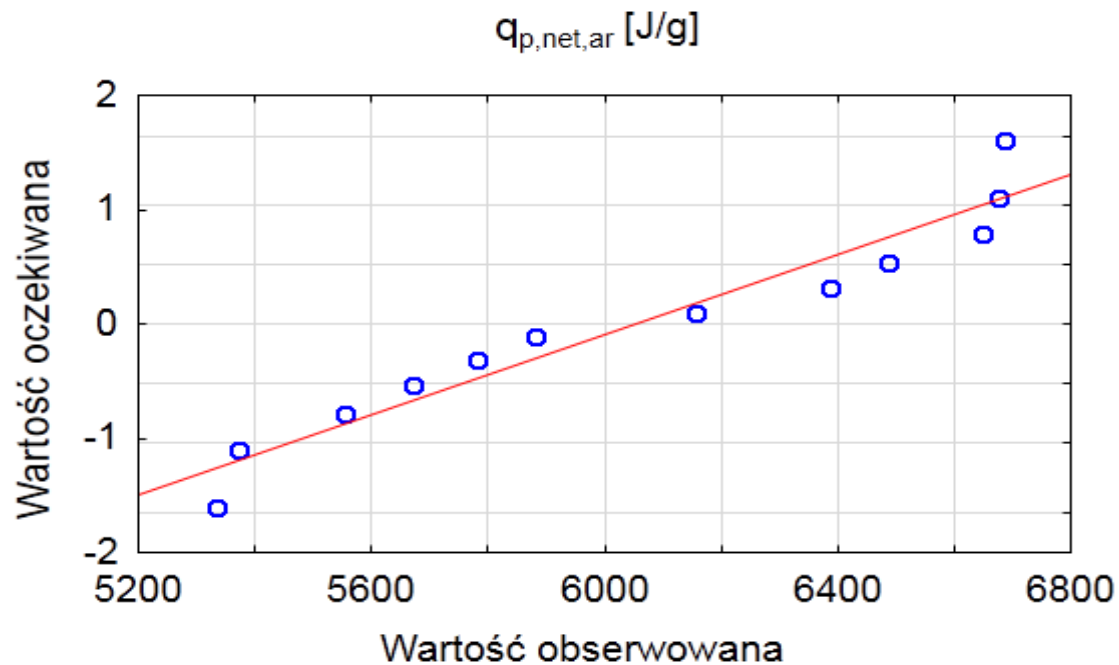
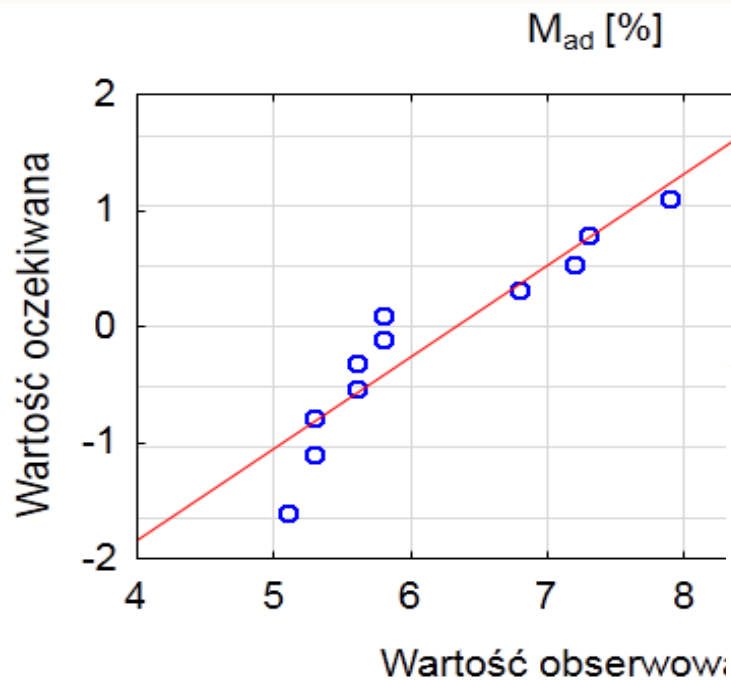
Wyniki prac IChPW – badanie stabilności paliwa z odpadów produkowanego przez krajowego producenta (cykl 3 miesięczny – lipiec-wrzesień)

- opracowany dla danego zakładu plan pobierania próbek, uwzględniający specyfikę instalacji
- pobieranie próbek zgodnie z normą PN-EN 15442:2011 przez przeszkolonych pracowników producenta paliwa (próbki zmianowe/dobowe/tygodniowe, itd.)
- badanie właściwości 12stu próbek tygodniowych w pełnym zakresie analitycznym
- analiza statystyczna wyników:
 - a) określenie podstawowych parametrów statystycznych (średnia, odchylenie standardowe, niepewność standardowa, itp.),
 - b) testy statystyczne: Grubbsa, rozkład normalny oraz Shapiro-Wilka,
 - c) karty Shewharta,
 - d) test Cochran-Coxa.

Fluktuacje jakości paliw

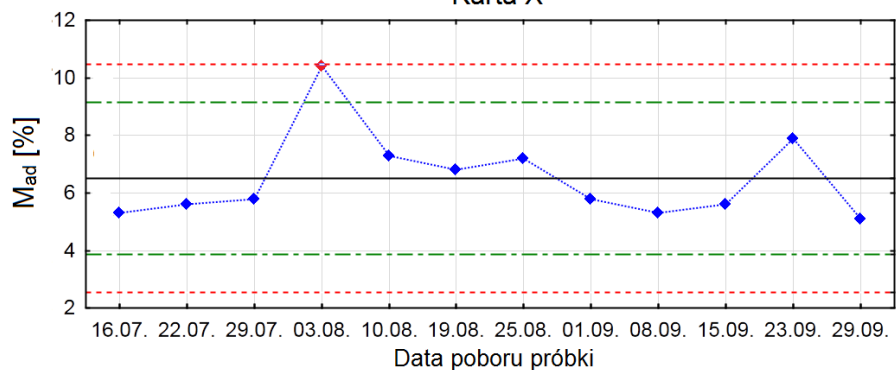
Parametr	Wartość średnia \bar{x}	Rozstęp R	Współczynnik zmienności CV [%]
Analiza techniczna			
Gęstość nasypowa BD_{ar} [kg/m ³]	478	100	7,0
Gęstość nasypowa BD_d [kg/m ³]	288	40	5,2
Zawartość wilgoci całkowitej M_{ar} [%]	39,7	8,7	6,3
Zawartość wilgoci M_{ad} [%]	6,5 6,2*	5,3 2,8*	23,5 15,7*
Zawartość popiołu A_{db} [%]	40,3	14,7	12,6
Zawartość części lotnych V_d [%]	55,43	13,8	7,4
Ciepło spalania $q_{v,gr,d}$ [J/g]	12671	2872	7,6
Wartość opałowa $q_{p,net,ar}$ [J/g]	6053	1350	8,5
Analiza elementarna			
Zawartość węgla C_d [%]	36,2	6,4	5,6
Zawartość wodoru H_d [%]	4,67	0,9	7,3
Zawartość azotu N_d [%]	1,35	0,4	10,3
Zawartość siarki $w_{S,d}$ [%]	0,71	0,2	9,9
Zawartość chloru Cl^a [%]	0,683 0,664*	0,3 0,2*	11,8 8,0*
Zawartość chloru Cl^d [%]	0,731	0,3	12,6
Zawartość fluoru F^a [%]	0,006 0,005*	0,006 0,001*	30,4 9,7*
Zawartość fluoru F^d [%]	0,006 0,005*	0,007 0,001*	34,9 9,7*

Fluktuacje jakości paliw

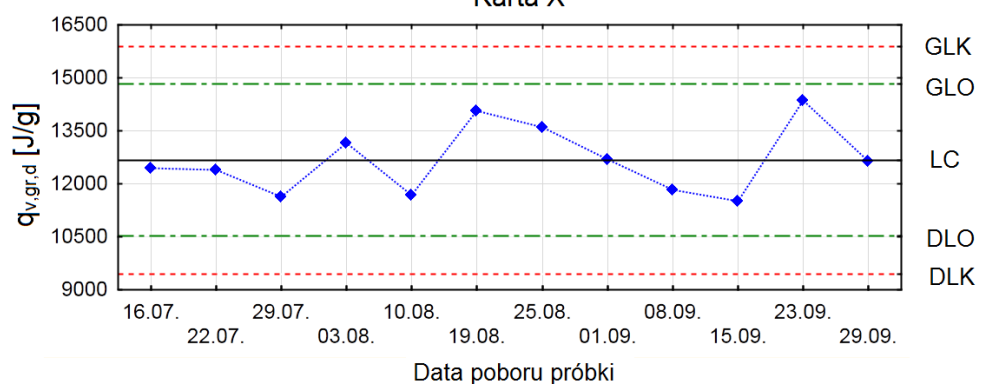


Fluktuacje jakości paliw

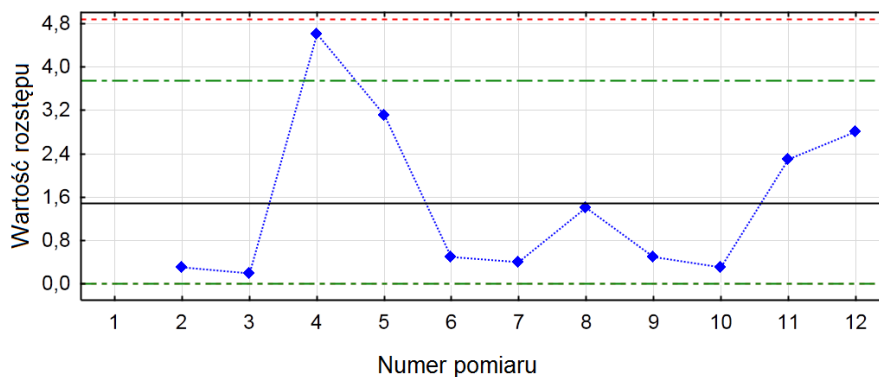
Karta X



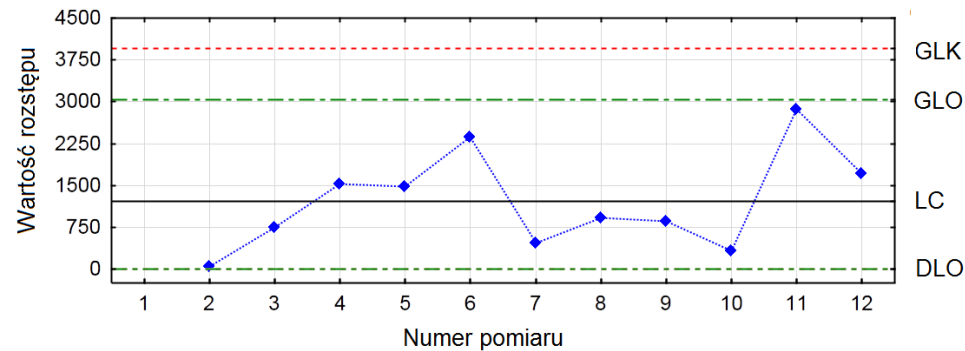
Karta X



Karta R



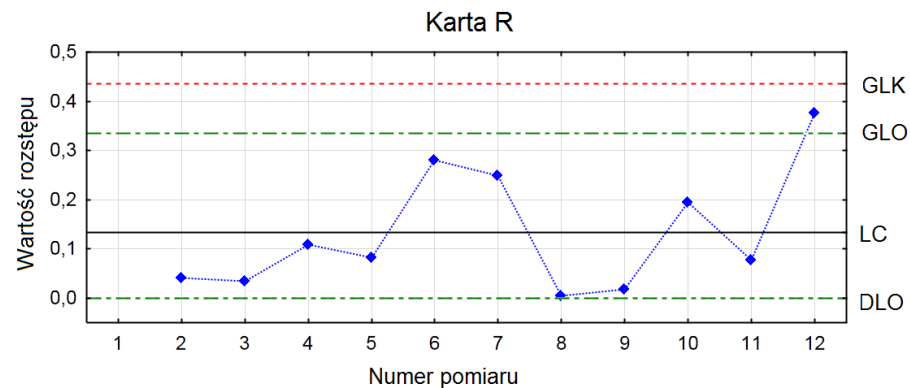
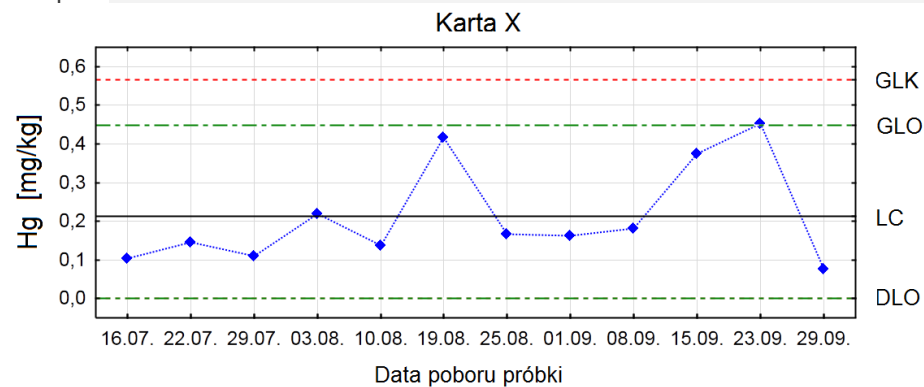
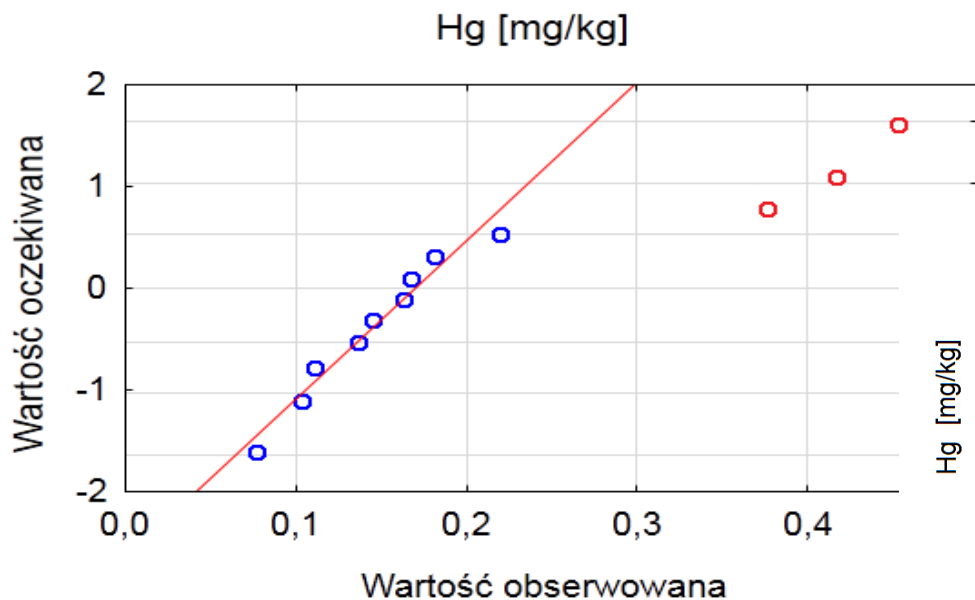
Karta R



Fluktuacje jakości paliw

Parametr	Wartość średnia \bar{x}	Rozstęp R	Współczynnik zmienności CV [%]
Analiza elementarna			
Zawartość arsenu As [mg/kg]	2,26	1,8	23,1
Zawartość kadmu Cd [mg/kg]	2,27	2,6	30,9
Zawartość kobaltu Co [mg/kg]	8,48 5,91**	13,7 3,8**	57,3 24,1**
Zawartość chromu Cr [mg/kg]	160 151*	152 73,0*	23,8 15,1*
Zawartość miedzi Cu [mg/kg]	59,3	39,7	21,9
Zawartość manganu Mn [mg/kg]	158	57,0	11,0
Zawartość niklu Ni [mg/kg]	46,7 42,7*	62,9 32,7*	35,3 21,7*
Zawartość ołowiu Pb [mg/kg]	168	253,5	41,0
Zawartość antymonu Sb [mg/kg]	11,7	11,0	33,3
Zawartość wanadu V [mg/kg]	13,1	3,1	7,3
Zawartość rtęci Hg [mg/kg]	0,213 0,145**	0,4 0,1**	60,6 30,1**

Fluktuacje jakości paliw



Fluktuacje jakości paliw

Parametr	Wartość średnia \bar{x}	Rozstęp R	Współczynnik zmienności CV [%]
Skład chemiczny popiołu			
Zawartość ditlenku krzemu SiO_2 [%]	51,86	8,3	4,6
Zawartość tritlenku diglinu Al_2O_3 [%]	4,90 4,80*	1,6 0,8*	8,0 4,4*
Zawartość tlenku wapnia CaO [%]	17,33	0,4	1,0
Zawartość tlenku fosforu P_2O_5 [%]	1,48	0,3	10,6
Zawartość tritlenku siarki SO_3 [%]	3,85	1,3	16,3
Zawartość tetratlenku trimanganu Mn_3O_4 [%]	0,06	0,02	11,6
Zawartość ditlenku tytanu TiO_2 [%]	0,59	0,2	10,0
Zawartość tlenku baru BaO [%]	0,10	0,08	26,8
Zawartość tlenku strontu SrO [%]	0,061 0,057*	0,05 0,02*	24,7 15,8*
Zawartość tlenku sodu Na_2O [%]	5,85	2,0	9,9
Zawartość tlenku dipotasu K_2O [%]	2,16	0,3	5,8

Fluktuacje jakości paliw

Parametr	Wartość średnia \bar{x}	Rozstęp R	Współczynnik zmienności CV [%]
Charakterystyczne temperatury topności popiołu			
Temperatura spiekania ST [°C]	1138	150	3,6
	1149*	30*	0,8*
Temperatura deformacji DT [°C]	1173	40	1,1
Temperatura półkuli HT [°C]	1205	30	0,7
Temperatura płynięcia FT [°C]	1219	20	0,7
Temperatura spiekania ST [°C]	1099	110	2,7
	1106*	60*	1,6*
Temperatura deformacji DT [°C]	1153	60	1,7
Temperatura półkuli HT [°C]	1198	30	0,7
Temperatura płynięcia FT [°C]	1226	30	0,6
Zawartość biomasy $X_{B(daf)}$ [%]	87,9	4,8	1,3

Podsumowanie

1. Następujące parametry wykazują stabilność w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym:
 - gęstość nasypowa, zawartość wilgoci całkowitej, popiołu, części lotnych, wartość opałowa (w stanie roboczym), zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki, manganu, wanadu,
 - SiO_2 , CaO , P_2O_5 , Mn_3O_4 , TiO_2 , Na_2O , K_2O i zawartość biomasy
2. Wartości następujących parametrów:
 - zawartość wilgoci analitycznej, chloru i fluoru,
 - Al_2O_3 , SrO oraz temperatur spiekania ST ,
można uznać za stabilne po usunięciu wyników niepewnych i odstających. Współczynniki zmienności w tych przypadkach nie przekraczają 10%.
3. Następujące parametry nie wykazują stabilności w 3 miesięcznym cyklu produkcyjnym:
 - As , Cd , Co , Cr , Cu , Ni , Pb , Sb i Hg SO_3 i BaO .

Dla tych parametrów rozstępy między skrajnymi wynikami i współczynniki zmienności są bardzo wysokie, nawet po usunięciu wyników odstających. W tych przypadkach ocena stabilności tylko na podstawie kart Shewharta może prowadzić do błędnych wniosków.

Wnioski

1. Wiarygodna informacja na temat właściwości paliwa alternatywnego oraz stabilności jego parametrów **jest kluczowa** dla odbiorcy,
2. Sama analiza składu morfologicznego paliwa z odpadów **nie jest** w stanie zapewnić w pełni **wiarygodnej informacji** o jego jakości,
3. Celem zapewnienia reprezentatywności wyników analiz właściwości fizykochemicznych, należy opracować i stosować **adekwatny do specyfiki zakładu plan pobierania próbek**.
4. Analiza statystyczna wyników opisujących właściwości paliw z odpadów, uzyskanych na przestrzeni dłuższego czasu, **pozwała ocenić ich stabilność oraz zmienność w czasie**.

Podziękowania

Informacje zawarte w niniejszej prezentacji zostały zebrane w ramach projektu badawczego pt. 'EkoRDF - innowacyjna technologia wytwarzania paliwa alternatywnego z odpadów komunalnych dla elektrowni i elektrociepłowni - kluczowym elementem systemu gospodarki odpadami w Polsce', który jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, zgodnie z umową GEKON/O5/268002/17/2015.

INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

ul. Zamkowa 1; 41-803 Zabrze



Dziękuję za uwagę

dr Łukasz Smędowski

Kierownik Laboratorium Paliw i Węgla Aktywnych

e-mail: lsmedowski@ichpw.pl

tel.: +48 664 025 323

Telefon: **32 271 00 41**
Fax: **32 271 08 09**

E-mail: **office@ichpw.pl**
Internet: **www.ichpw.pl**

NIP: **648-000-87-65**
Regon: **000025945**