

Badania właściwości paliw i opadów - doświadczenia praktyczne

mgr inż. Edyta Misztal
Kierownik Laboratorium Chemii Analitycznej

Zalety odpadów i ~~wady~~ wyzwania

Zalety

Wyeliminowanie
problemu
zagospodarowania
odpadów

Możliwość zakwalifikowania
części energii odzyskanej z
termicznego przekształcenia
odpadów jako energii z
odnawialnego źródła energii

Alternatywa dla dekarbonizacji

~~Wady~~ Wyzwania

Zagrożenia technologiczne

Zagrożenia ekologiczne związane z
emisją metali ciężkich i innych
związków szkodliwych do atmosfery

Zagrożenia biologiczne

Niestabilność niektórych właściwości
fizykochemicznych

Niejednorodność składu:

- trudności w pobieraniu próbki reprezentatywnej
- trudności w przygotowaniu o homogenicznej próbki do badań
- trudności analityczne w wyznaczaniu parametrów jakościowych

WYKAZ NORM I PROCEDUR DOTYCZĄCYCH STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH I ODPADÓW STOSOWANE W ITPE

POBIERANIE I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK		
Nr normy	Tytuł	Wprowadza
PN-EN ISO 21645:2021-09 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Metody pobierania próbek	EN ISO 21645:2021
PN-EN ISO 21646:2022-11 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - przygotowanie próbki	EN ISO 21646:2022
PN-EN ISO 21646:2022-11 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne -Metody przygotowania próbki laboratoryjnej	EN ISO 21646:2022
PARAMETRY JAKOŚCIOWE		
Nr normy	Tytuł	Wprowadza
PN-EN ISO 21654:2021-12 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie wartości opałowej	EN ISO 21654:2021
PN-EN ISO 22167:2021-08 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości części lotnych	EN ISO 22167:2021
PN-EN ISO 21656:2021-08 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości popiołu	EN ISO 21656:2021-08
PN-EN ISO 21660-3:2021-08 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie zawartości wilgoci metodą suszarkową - Część 3: Wilgoć w ogólnej próbce analitycznej	EN ISO 21660-3:2021-08
PN-EN 15935:2022-01 - wersja angielska	Gleba, odpady, uzdatnione bioodpady oraz osady ściekowe -- Oznaczanie strat podczas prażenia	EN 15935:2021
PN-EN ISO 21644:2021-07 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Metody oznaczania zawartości biomasy Jest on bardzo ważny z punktu widzenia rozliczeń podmiotów spalających SRF w zakresie emisji CO2.	EN ISO 21644:2021-07

WYKAZ NORM I PROCEDUR DOTYCZĄCYCH STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH I ODPADÓW cd.

Nr normy	Tytuł	Wprowadza
PN-EN 15410:2011 -wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Metody oznaczania pierwiastków głównych (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti)	EN 15410:2011
PN-EN 15411:2011 -wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Metody oznaczania pierwiastków śladowych (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V i Zn)	EN 15411:2011
PN-EN ISO 21663:2021-06 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne -- Metody instrumentalne oznaczania zawartości węgla (C), wodoru (H), azotu (N) i siarki (S)	EN ISO 21663:2020
PN-EN 15415-1:2011- wersja angielska	Stałe paliwa wtórne - Oznaczanie rozkładu wielkości ziaren - Część 1: Metoda przesiewania dla cząstek o małym rozmiarze	EN 15415-1:2011
PN-EN 15408:2011 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne -- Metody oznaczania zawartości siarki (S), chloru (Cl), fluoru (F) i bromu (Br)	EN 15408:2011
PN-EN 13137:2004 (wycofana)	Oznaczanie zawartości węgla organicznego (TOC)	EN 15137:2001 EN 15936:2022
CEN/TR 15404:2010	Solid recovered fuels - Methods for the determination of ash melting behaviour by using characteristic temperatures	
CEN/TS 15401:2010	Solid recovered fuels - Determination of bulk density	
CEN/TS 15405:2010	Solid recovered fuels - Determination of density of pellets and briquettes	



KLASYFIKACJA

Nr normy PN	Tytuł	Wprowadza
PN-EN ISO 21640:2021-10 - wersja angielska	Stałe paliwa wtórne -- Specyfikacje i klasy W niniejszym dokumencie określono system klasyfikacji stałych paliw wtórnych (SRF) oraz szablon zawierający listę cech do specyfikacji ich właściwości, umożliwiającą handel i stosowanie SRF wspierających ochronę środowiska. SRF są wytwarzane z odpadów innych niż niebezpieczne. UWAGA 1 Nieoczyszczone komunalne odpady stałe jako takie nie mogą być uważane za SRF. Nieoczyszczone komunalne odpady stałe mogą jednak być surowcem dla zakładów produkujących SRF. UWAGA 2 Chemicznie przetworzone biopaliwa stałe, które nie zawierają fluorowcowanych związków organicznych lub metali ciężkich na poziomach wyższych niż te w typowym pierwotnym materiale, można zdefiniować jako biopaliwa stałe, a zatem stanowią część serii norm ISO 17225.	EN ISO 21640:2021-10 - wersja angielska
PN-EN ISO 21637:2021-06	Stałe paliwa wtórne - Terminologia	EN ISO 21637:2020



WYKAZ PROCEDUR DOTYCZĄCYCH STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH I ODPADÓW STOSOWANE W ITPE

Zawartość wilgoci całkowitej Zakres: (0,4 – 80,0) % Metoda wagowa	Procedura Q/LCA/18/B:2022
Zawartość wilgoci w próbce analitycznej Zakres: (0,4 – 15,0) % Metoda wagowa	Procedura Q/LCA/18/B:2022
Zawartość popiołu Zakres: (0,1 – 60,0) % Metoda wagowa	Procedura Q/LCA/19/B:2022
Zawartość części lotnych Zakres: (50,00 – 90,00) % Metoda wagowa	Procedura Q/LCA/20/B:2022 PN-EN
Zawartość siarki całkowitej Zakres: (0,01 – 8,00) % Metoda wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR	Procedura Q/LCA/21/B:2022
Zawartość siarki popiołowej Zakres: (0,02 – 10,00) % Metoda wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR	Procedura Q/LCA/36/B:2022
Zawartość siarki palnej (z obliczeń)	
Zawartość węgla i wodoru Zakres: węgiel (10,0 – 70,0) % wodór (1,50 – 10,00) % Metoda wysokotemperaturowego spalania z detekcją IR	Procedura Q/LCA/22/B:2022 PN-EN
Zawartość azotu Zakres: (0,05 – 10,00) % Metoda wysokotemperaturowego spalania z detekcją TC	
Ciepło spalania Zakres: (5 000 – 40 000) kJ/kg Metoda kalorymetryczna	Procedura Q/LCA/23/B:2022
Wartość opałowa (z obliczeń)	
Metoda miareczkowania	

WYKAZ PROCEDUR DOTYCZĄCYCH STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH I ODPADÓW STOSOWANE W ITPE

Zawartość chloru Zakres: (0,009 – 7,200) %	Procedura Q/LCA/24/B:2022
Zawartość popiołu Zakres: (0,1 – 60,0) % Metoda termograwimetryczna (TGA)	Procedura Q/LCA/28/B:2022
Zawartość wilgoci w próbce analitycznej Zakres: (0,4 – 16,0) % Metoda termograwimetryczna (TGA)	Procedura Q/LCA/28/B:2022
Charakterystyczne temperatury topności popiołu Zakres: (600 – 1650) °C Metoda wysokotemperaturowa z obserwacją obrazu	Procedura Q/LCA/35/B:2022
Zawartość pierwiastków w popiele w przeliczeniu na tlenki Zakres: SiO ₂ (0,46 – 55,20) % Al ₂ O ₃ (0,16 – 47,60) % Fe ₂ O ₃ (0,03 – 46,60) % CaO (0,36 – 17,50) % MgO (0,09 – 20,70) % Na ₂ O (0,05 – 16,90) % K ₂ O (0,03 – 15,00) % P ₂ O ₅ (0,01 – 30,70) % SO ₃ (0,08 – 34,10) % Mn ₃ O ₄ (0,01 – 1,70) % TiO ₂ (0,01 – 2,20) % BaO (0,01 – 1,40) % SrO (0,05 – 1,50) % Metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES)	Procedura Q/LCA/65/B:2022
Zawartość pierwiastków w stałych paliwach wtórnych, odpadach (z obliczeń)	
Zawartość rtęci Zakres: (0,015 – 4,50) mg/kg Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem zimnych par rtęci (CVAAS)	Procedura Q/LCA/54/B:2022



PRZYKŁADY BADAŃ ANALITYCZNYCH WYKONYWANYCH W ITPE



Metody analityczne w ITPE- rola akredytacji - ITPE

POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
POLISH CENTRE FOR ACCREDITATION

 Sygnatariusz EA MLA
EA MLA Signatory

CERTYFIKAT AKREDYTACJI
LABORATORIUM BADAWCZEGO
ACCREDITATION CERTIFICATE OF TESTING LABORATORY
Nr AB 081

Potwierdza się, że: / This is to confirm that:

INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA
ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze

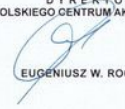
spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005
meets requirements of the PN-EN ISO/IEC 17025:2005 standard

Akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji Nr AB 081
Accredited activity is defined in the Scope of Accreditation No AB 081

Akredytacja pozostaje w mocy pod warunkiem przestrzegania wymagań jednostki akredytującej określonych w kontrakcie Nr AB 081
This accreditation remains in force provided the Laboratory observes the requirements of Accreditation Body defined in the Contract No AB 081

Certyfikat akredytacji ważny do dnia 12.12.2018 r.
The certificate of accreditation is valid until 12.12.2018

Akredytacji udzielono dnia 15.09.1996 r.
Accreditation was granted on 15.09.1996

 **DYREKTOR**
POLSKIEGO CENTRUM AKREDYTACJI

EUGENIUSZ W. ROGUSKI

Warszawa, 2 grudnia 2014 roku

POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
POLISH CENTRE FOR ACCREDITATION



CERTYFIKAT AKREDYTACJI
ORGANIZATORA BADAŃ BIEGŁOŚCI
ACCREDITATION CERTIFICATE OF PROFICIENCY TESTING PROVIDER
Nr PT 004

Potwierdza się, że: / This is to confirm that:

INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA
OŚRODEK BADAŃ BIEGŁOŚCI
ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze

spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011
meets requirements of the PN-EN ISO/IEC 17043:2011 standard

Akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji Nr PT 004
Accredited activity is defined in the Scope of Accreditation No PT 004

Akredytacja pozostaje w mocy pod warunkiem przestrzegania wymagań jednostki akredytującej określonych w kontrakcie Nr PT 004
This accreditation remains in force provided the Proficiency Testing Provider observes the requirements of Accreditation Body defined in the Contract No PT 004

Certyfikat akredytacji ważny do dnia 30.12.2018 r.
The certificate of accreditation is valid until 30.12.2018

Akredytacji udzielono dnia 31.12.2010 r.
Accreditation was granted on 31.12.2010

Obiekty badań biegłości	Porównywane właściwości	Identyfikacja programu
Stale paliwo wtórne, odpady palne, kod: (02 01 01, 02 01 03, 02 01 04, 02 01 07, 02 01 83, 02 02 04, 02 03 80, 02 03 81, 02 04 80, 02 05 02, 02 06 03, 02 07 05, 02 07 80, 03 01 01, 03 01 05, 03 01 82, 03 03 02, 03 03 07, 03 03 08, 03 03 11, 04 02 09, 04 02 20, 04 02 21, 04 02 22, 07 02 12, 07 02 13, 07 02 80, 15 01 01, 15 01 02, 15 01 03, 15 01 05, 15 01 06, 15 01 09, 16 01 03, 16 01 19, 17 02 01, 17 02 03, 19 08 05, 19 08 12, 19 12 01, 19 12 04, 19 12 08, 19 12 10, 20 01 01, 20 01 10, 20 01 11, 20 01 38, 20 01 39, 20 03 01)	Wilgoć Popiół Siarka całkowita Ciepło spalania Węgiel Wodór Zawartość biomasy Zawartość nie-biomasy	Program badania biegłości. Stale paliwa wtórne i odpady palne (SRF). Dziedzina C, N Badania chemiczne, analityka chemiczna, badania właściwości fizycznych

Wersja strony: A

Przygotowanie próbki do badań z próbki laboratoryjnej

Terminy i definicje

Suszenie – proces usuwania wody z próbki

Uwaga: Podczas przygotowania można usunąć część wilgoci, która może przeszkadzać w trakcie np. kruszenia lub mielenia. W celu zminimalizowania zmian próbki podczas przygotowania usunięcie całej zawartości wilgoci nie jest konieczne.

► Rozdzielanie frakcji

Proces dzielenia komponentów, cząstek lub warstw, jeśli homogenizacja próbki nie jest możliwa, lub jeśli konieczna jest analiza różnych frakcji.

► Homogenizacja

Proces łączenia komponentów, cząstek bądź warstw w bardziej homogeniczny stan próbki oryginalnej (w przypadku próbki złożonej) lub wstępnie obrobione frakcje próbki w celu zapewnienia równomiernej dystrybucji substancji w próbce i rozkładu jej parametrów.

► Tworzenie podpróbek

Proces tworzenia jednej bądź wielu podpróbek z próbki

W celu określenia faktycznej kolejności czynności na danej próbce należy użyć diagramu.

Metody przygotowania próbki do badań z próbki laboratoryjnej

Wyposażenie do obróbki próbek

Urządzenia	Homogenizacja	Rozdział frakcji	Suszenie	Pomniejszanie wielkości cząstek
Młynek	+			+
Młynek kriogeniczny				+
Rozdrabniacz	+			+
Urządzenia tnące				+
Mieszalnik	+			
Młotek, kruszarka szczękowa				+
Moździerz i ucierak	+			+
Łopata	+			
Krzyżak				
Pęseta, magnez		+		
Rozdzielnik				
Sita		+		+
Piece do suszenia, liofilizator			+	
Eksykator			+	
Waga		+	+	+

Oznaczanie zawartości wilgoci całkowitej

METODA REFERENCYJNA

- ▶ Próbkę SRF jest suszona w temperaturze $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$, w atmosferze powietrza aż do osiągnięcia stałej masy. Procentowa zawartość wilgoci jest obliczana na podstawie ubytku wagowego masy próbki. Procedura obejmuje poprawkę na skutki wyporu hydrostatycznego.

METODA UPROSZCZONA

- ▶ Próbkę SRF suszona jest do osiągnięcia stałej masy w temperaturze $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ w atmosferze powietrza. Na podstawie ubytku masy próbki oblicza się procentową zawartość wilgoci (pominięty tu został efekt wywołany wyporem hydrostatycznym).



Oznaczanie zawartości wilgoci w ogólnej próbce analitycznej

Wilgoć w stanie analitycznym, to wilgoć pozostała w próbce analitycznej (<1 mm), po utracie wilgoci przemijającej.

Aparatura:

- Suszarka
- Naczynka wagowe
- Waga
- Eksykator
- Analizator automatyczny - Termograwimetr

Zasada:

- Suszenie próbki w atmosferze powietrza, azotu lub próżni do stałej masy
- Temperatura suszenia $105 \pm 2^\circ\text{C}$
- Masa naważki: min. 1g
- Ważenie wystudzonych do temperatury pokojowej naczynek



Termograwimetr



Oznaczanie zawartości popiołu

Zawartość popiołu w stanie suchym: masa pozostałości nieorganicznych otrzymanych po spaleniu paliwa w określonych warunkach, wyrażona jako procent masowy w stanie suchym w paliwie.

Aparatura:

- Naczynka (porcelana, krzemionka, platyna)
- Piec ze strefą jednolitej temperatury
- Waga
- Eksykator (bez środka osuszającego)
- Sito
- Pojemnik zamykany hermetycznie

Zasada metody:

- Atmosfera powietrza
- Temperatura $550 \pm 10^\circ\text{C}$ lub wyższa zależnie od metodyki
- Masa naważki: min. 1 g
- Równomierne podwyższanie temperatury pieca i utrzymanie pożądanej temperatury przez minimum 120 min.
- Ważenie wystudzonych do temperatury pokojowej naczynek



Piec muflowy



Termograwimetr



Oznaczanie zawartości części lotnych

Aparatura:



1. Piec muflowy ze strefą jednostajnego żarzenia;
2. Termopara do mierzenia temperatury;
3. Tygły o odpowiednich wymiarach/masie;
4. Podstawka do tygli;
5. Waga analityczna z dokładnością do 0,1mg;
6. Sekundomierz.

Zasada:



Metoda polega na ogrzewaniu próbki paliwa wtórnego bez dostępu powietrza w temperaturze **900° C** przez **7 minut**.

Procentową zawartość części lotnych oblicza się na podstawie ubytku masy próbki, po odjęciu ubytku masy związanego z zawartością wilgoci

Substancjami lotnymi nazywamy produkty gazowe powstałe podczas ogrzewania paliwa bez dostępu powietrza. Wydajność części lotnych w znacznym stopniu zależy od warunków, w jakich wykonuje się analizę. Duży wpływ ma temperatura, szybkość ogrzewania, wielkość cząstek paliwa i sposób przeprowadzenia rozkładu termicznego. Dlatego badanie zawartości części lotnych przeprowadza się w ściśle określonych warunkach.

Obliczanie wartości opałowej

Obliczanie wartości opałowej

Wartość opałowa -ciepło spalania, pomniejszone o ciepło parowania wody, wydzielonej podczas spalania paliwa i powstałej z wodoru zawartego w paliwie. Jednostką wartości opałowej jest 1kJ/kg (kilodżul/kilogram).

$$q_{p,net,m} = \{ q_{v,gr,d} - 212,2 w(H)_d - 0,8[w(O)_d + w(N)_d] \} * (1 - 0,01 M_T) - 24,43 M_T$$
$$[w(O)_d + w(N)_d] = 100 - A_d - w(C)_d - w(H)_d - w(S)_d$$

$q_{p,net}$ - ciepło spalania

M_t - wilgoć całkowita

A- popiół

$q_{v,gr}$ - ciepło spalania

N- azot

H- wodór

S- siarka

C- węgiel

O- tlen z obliczeń

Wyrażenie $0,8 \times [w(O)_d + w(N)_d]$ może być pominięte (przyjęte za równe zero) gdy suma ułamków masowych tlenu i azotu w tym stałym paliwie wtórnym jest mniejsza niż 10%.

Oznaczanie ciepła spalania

Ciepło spalania, to całkowita energia uwolniona ze spalania węgla, wliczając w to energię która została zużyta na odparowanie pary wodnej pochodzącej z wilgoci w paliwie) jest miarą ilości zawartej w węglu energii chemicznej, możliwej do przekształcenia w ciepło w procesie spalania

Aparatura i odczynniki:

- Kalorymetr automatyczny
- Waga
- Kwas benzoesowy
- Butla z tlenem



Kalorymetr

Zasada metody:

- Atmosfera tlenu
- Masa naważki: $1 \text{ g} \pm 0,1$
- Spalenie spastylkowanej naważki w tyglu
- Aby obliczyć wartość opałową, należy uwzględnić poprawkę na zawartość siarki, ilość niespalonego drucika lub nitki bawełnianej

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ

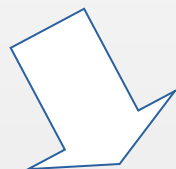
Rozkład paliwa i przejście kwaśnych składników gazowych do roztworu



Spalanie w bombie tlenowej i absorpcja kwaśnych składników gazu w roztworze absorpcyjnym

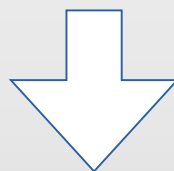


Chromatografia jonowa wg PN-EN ISO 10304-1:2009
ICP wg PN-EN ISO 11885:2009
Inne atestowane metody analityczne



Automatyczne analizatory
(analizatory elementarne
analizatory AOX,
fluorescencja rentgenowska
- biopaliwa)

Roztworzenie w zamkniętym naczyniu



Oznaczanie zawartości siarki całkowitej



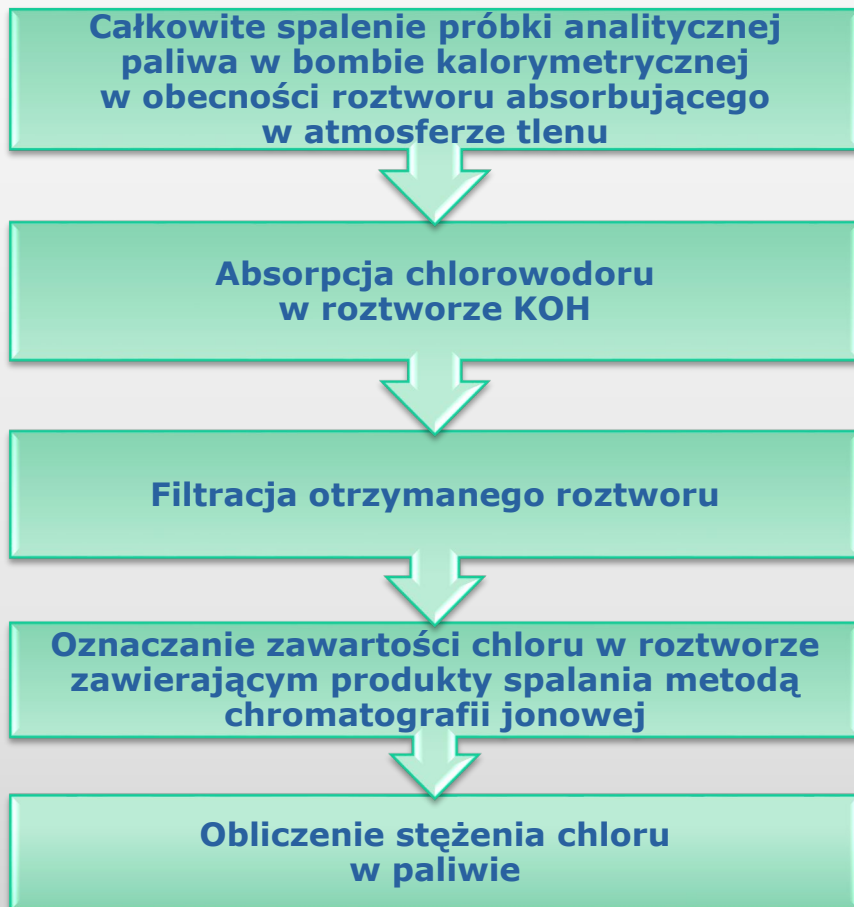
Analizator elementarny CS

Oznaczenie wykonywane przy użyciu analizatora automatycznego polega na wysokotemperaturowym (1350°C) spaleniu próbki w czystym tlenie i oznaczeniu zawartości siarki całkowitej z zastosowaniem detektora podczerwieni IR.

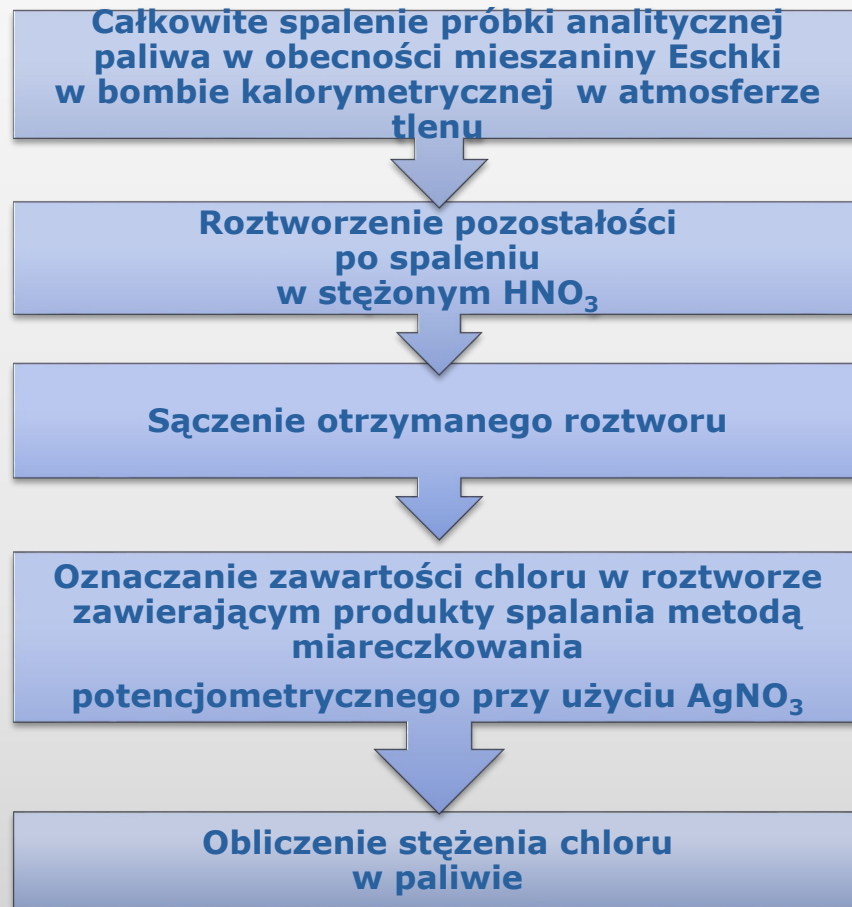


Metody oznaczania chloru

Oznaczanie zawartości chloru metodą chromatografii jonowej



Oznaczanie zawartości chloru metodą miareczkowania potencjometrycznego



Oznaczanie zawartości węgla (C), wodoru (H) i azotu (N)

Oznaczania CHN za pomocą analizatora elementarnego CHN 628 firmy LECO polega na :

automatycznym, ilościowym spalaniu, w rurze spalań analizatora, próbki w strumieniu tlenu w temperaturze $\geq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$;
pozbawieniu powstałych gazów z chlorowców, tlenków siarki i innych zanieczyszczeń;
analizie zawartych w produkcie spalania H_2O i CO_2 za pomocą detektora podczerwieni;
redukcji powstałych podczas spalania tlenków azotu (NO_x) do N_2 i jego analizie za pomocą detektora przewodnictwa cieplnego.
Niezbędna jest kalibracja analizatora.



Analizator elementarny TruSpec CHN firmy LECO



Zawartość rtęci

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem zimnych par rtęci (CVAAS).



Zasada metody polega na:

- termicznym rozkładzie badanej próbki, w temp. 850°C,
- zaabsorbowaniu powstających par rtęci na kolektorze złotym i utworzeniu amalgamatu,
- uwolnieniu atomowej rtęci z amalgamatu poprzez ogrzewanie go do temp. 600 °C,
- oznaczeniu stężenia rtęci uwalniającej się do komory absorpcyjnej metodą absorpcji atomowej, techniką zimnych par, przy długości fali 253,7 nm.



Oznaczanie całkowitego węgla organicznego (TOC)

Podczas analizy całkowitego węgla organicznego, węglany obecne w próbce usuwa się przy użyciu kwasu. Dیتlenek węgla powstający w następnym etapie spalania stanowi bezpośredni wskaźnik całkowitego węgla organicznego i oznaczany jest z zastosowaniem spalania próbki w strumieniu gazu zawierającego tlen i pozbawionego دیتlenku węgla.



Makro-analizator elementarny varioMAXcube do automatycznego oznaczania całkowitego węgla organicznego TOC oraz jego składowych (węgla organicznego związanego TOCb, elementarnego EC).



Straty prażenia oraz pozostałość po prażeniu



Piec muflowy

Straty prażenia oraz pozostałość po prażeniu

Oznaczane jako ubytek masy w próbce analitycznej podczas ogrzewania jej w określonych warunkach, w 550 °C.



Metody oznaczania zawartości biomasy (tzw. frakcji biodegradowalnej)

Porównywany parametr	METODY OZNACZANIA		
	RĘCZNE SORTOWANIE	SELEKTYWNE ROZPUSZCZANIE	IZOTOPU WĘGLA 14C
Sposób wyrażenia udziału frakcji	Udział masowy i energetyczny	Udział, masowy, energetyczny, węgla całkowitego	Udział węgla całkowitego
Wielkość próbki do analizy	W zależności od uziarnienia od 800 g do 159 kg	Minimum 200 g < 1mm	Minimum 20 g < 1mm
Czas analizy	ok. 10 dni	od 5 do 10 dni	ok. 3 miesiące
Możliwość wykonania w każdym laboratorium	TAK	TAK	NIE- drogie i specjalistyczne wyposażenie, skomplikowana procedura analityczna
Przydatność do rozliczenia emisji CO ₂	NIE	TAK	TAK
Przydatność do rozliczenia energii z OZE	Częściowa	TAK	NIE

Oznaczanie składu chemicznego popiołu

Oznaczanie składu chemicznego popiołu techniką ICP-OES, polega na:

- spopieleniu próbki odpadu w temperaturze 550°C (popiół - PN-EN) lub 600 i 815 °C (popiół – procedura ITPE),
- stopieniu próbki popiołu z tetraboranem litu w piecu mufowym w temperaturze 950 °C,
- rozтворzeniu uzyskanego stopu w roztworze kwasu solnego o stężeniu 3 mol/l na płycie grzejnej,
- przeniesieniu ilościowym ochłodzonego roztworu do kolby miarowej o pojemności 250 ml.

W tak przygotowanych próbkach oznaczana jest zawartość Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, K, Mn, Na, Ti, S, Sr, Br z zastosowaniem spektrometru ICP-OES.



Spektrometru ICP-OES.

Oznaczanie pierwiastków śladowych

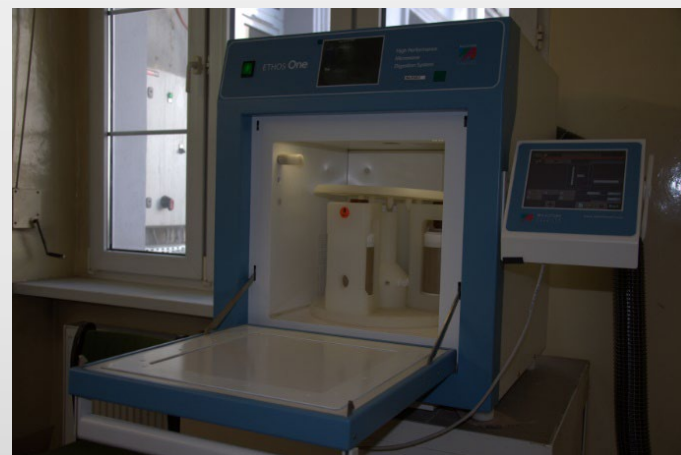
Oznaczanie pierwiastków śladowych z zastosowaniem techniki ICP-OES polega na:

- mineralizacji ze wspomaganiem mikrofalowym odpadu w obecności stężonych kwasów (np. HNO_3 , H_2SO_4 i HF) w temperaturze $190\text{ }^\circ\text{C}$,
- przeniesieniu ilościowym ochłodzonego roztworu do kolby miarowej, np. 100 ml.

W tak przygotowanych próbkach, za pomocą techniki ICP-OES, oznaczana jest zawartość: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn.



ICP -
OES



Mineralizator mikrofalowy



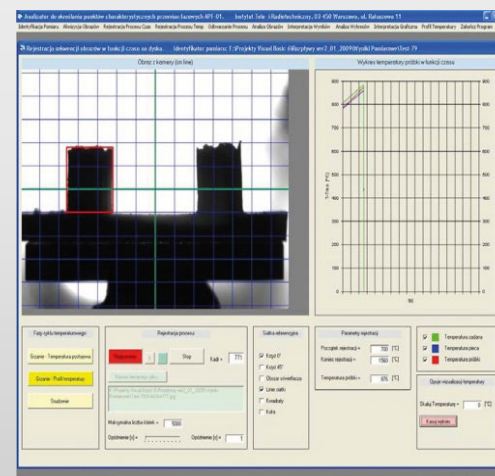
Oznaczanie temperatur topliwości popiołu

Obserwacja kształtki popiołu z odpadu, w formie cylindra, podczas jej ogrzewania od temperatury 550 °C (wg. normy CEN/TS, 600 i 815 wg. procedur ITPE), w atmosferze utleniającej lub redukującej, na tle siatki pomiarowej:

- temperatura spiekania (SST), w której następuje kurczenie się próbki (powierzchnia badanej próbki zmniejsza się poniżej 95% pierwotnej jej powierzchni w temperaturze 550°C),
- temperaturę deformacji (DT), w której występują pierwsze oznaki zaokrąglenia krawędzi badanej kształtki popiołu w wyniku topnienia,
- temperaturę półkuli (HT), w której wysokość kształtki popiołu, jest równa połowie szerokości podstawy, a jej kształt staje się w przybliżeniu półkulisty
- temperaturę płynięcia (FT), w której popiół rozlany na płytce tworzy warstwę, której wysokość jest połową wysokości kształtki w temperaturze półkuli popiołu.



Piec
wysokotemperaturowy



Badania produktów ciekłych z procesu przetwarzania termicznego paliw wtórnych i odpadów

- Oznaczanie **gęstości** w 20°C
- Oznaczanie **zawartości wody** met. FisheraOznaczanie zawartości **popiołu**
- Oznaczanie skł. nierozpuszczalnych w **toluenie**
- Oznaczanie skł. nierozpuszczalnych w **chinolinie**
- Oznaczanie zawartości **CHNS**
- Oznaczanie **liczby koksowania** (CV Alcan)
- Oznaczanie **pozostałości po koksowaniu** (LK)
- Oznaczanie **lepkości dynamicznej** za pomocą wiskozymetru rotacyjnego przy określonej szybkości ścinania
- Oznaczenie **lepkości** względnej met. **Englera**
- Oznaczenie **lepkości** met. **Rutgersa**
- Oznaczanie **temp. mięknięcia** metodą **Mettlera**
- Oznaczenie **temp. zapłonu** w tyglu otwartym met. Marcussona
- Oznaczanie **temp. zapłonu** w tyglu zamkniętym typu Pensky'ego-Martensa
- Oznaczanie **temp. krystalizacji**
- **Destylacja normalna**
- Oznaczanie **kąta zwilżalności**
- Ciepło spalania, wartość opałowa
- **WWA** (naftalen, 1-metylonaftalen, 2-metylonaftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene)
- **BTX** (benzene, toluene, ksylene)



Porównanie właściwości przykładowych paliw wtórnych i odpadów z biomasą i węglem kamiennym badanych w ITPE (2008-2023)

Paliwo	Wilgoć całkowita W_{t^r} (%)	Popiół A^r (%)	Siarka S_{t^r} (%)	Wartość opałowa Q^r (MJ/kg)	Chlor Cl^r (%)	Węgiel C^r (%)	Wodór H^r (%)	Azot N^r (%)
Węgiel kamienny	5-12	10-21	0,60-1,20	20-30	0,07-0,3	70-85	4 - 5	1,0-1,4
Biomasa	80,4 – 80,0	0,1 – 40,0	0,02-3,00	max 18,0	0,009 – 2,500	20,0 – 60,0	2,50 – 8,00	0,05 – 10,00
Osady ściekowe	Miń. 5	1-18	Miń. 0,12	Max 16,0	1,00- 7,20	Max. 40	Max 7,0	0,84-...
Opony/ gumy	0,20 - 1,80	2,05- 5,82	1,50	max. 35,0	0,06-...	Max. 80	Max. 7,0	Max. 0,54
Karton/ papier	Max 43	Max 12	Max 0,10	Max 15,0	Max 1,10	-	-	Max 5,90
Tworzywa sztuczne	0,08- 0,35	<0,01- 0,90	Max 1,00	Max 36,0	Max 0,50	-	-	-



Parametry jakościowe - Odpady o kodzie 19 12 10 (od 2008-2023)

Źródło	parametry	A ^a	W ^a	C _t ^a	H ^a	S _t ^a	Q _i ^a	Q _i ^r	Cl ^d	Hg ^d
		[% m/m]					[MJ/kg]		[% m/m]	[mg/kg]
Dane ITPE/ICHPW	Min	0,70	0,10	27,90	0,38	0,04	9,41	0,08	0,03	0,004
	Max	98,00	78,20	84,90	11,20	2,51	39,33	37,14	4,06	2,719
	Średnia	26,93	19,55	50,03	6,47	0,57	22,50	15,48	2,12	0,299
Dane literaturowe	Min	4,40	2,28	33,92	1,72	0,01	13,13	12,13	0,005	0,1
	Max	44,19	38,70	84,84	15,16	1,40	37,88	35,02	15,58	0,7
	Średnia	17,84	13,33	55,16	8,17	0,42	24,51	22,93	7,298	0,3



Właściwości energetyczne stałych paliw wtórnych

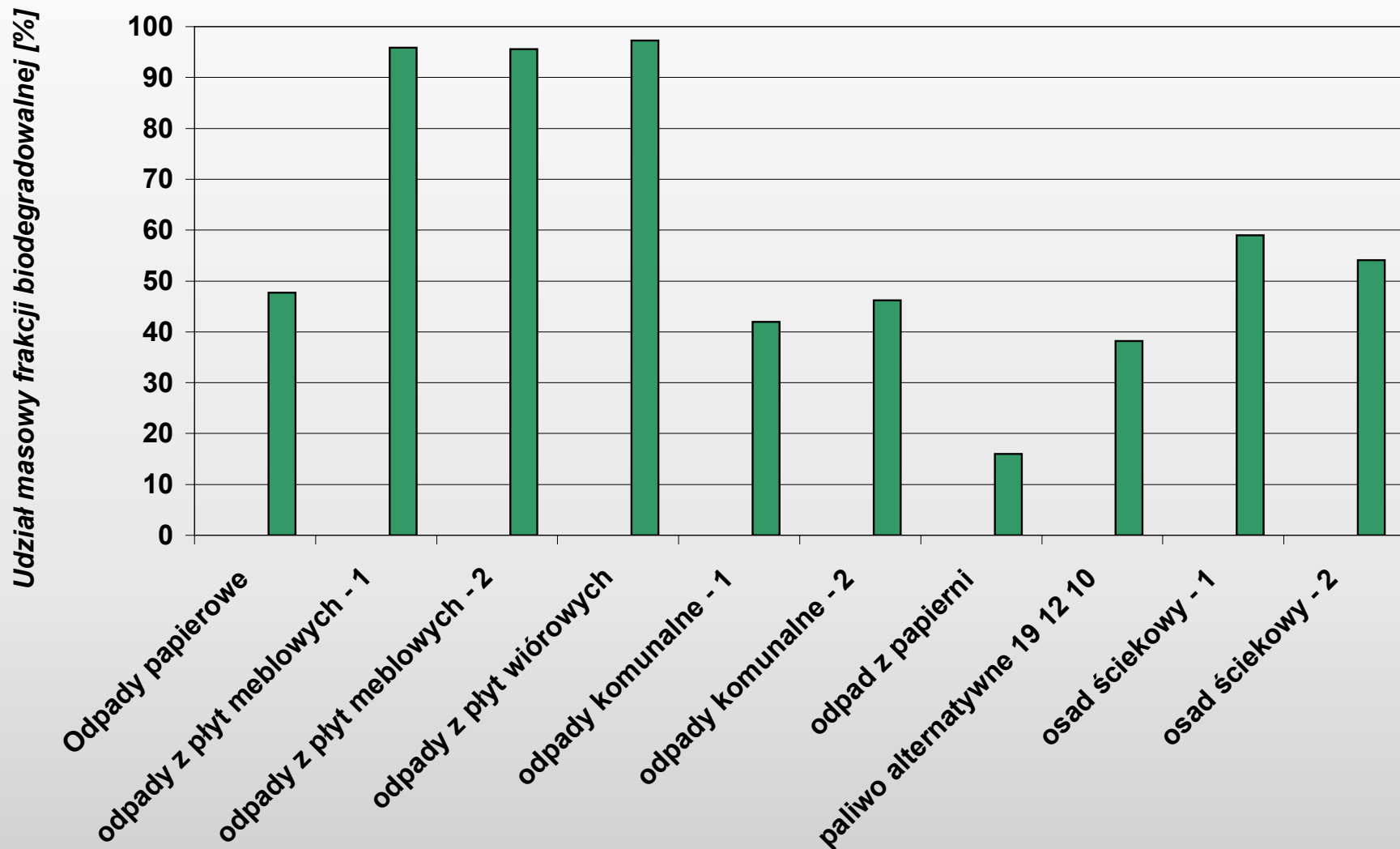
Odpady i paliwa alternatywne	Wilgoć całkowita w stanie roboczym W_t^r [%]	Wartość opałowa w stanie roboczym Q_i^r [MJ/kg]
Tekstylia	6,3	21,5
Mieszane tworzywa sztuczne	1 – 10,4	29,0 – 35,0
Odpady drzewne	5,8 – 48,8	8,8 – 17,4
Papier i tektura z okleinami meblowymi	4,1	15,0
Opakowania typu „tetrapak”	16,6	18,4
Odpady komunalne	13,0 – 22,6	15,5 – 17,9
Odpady z gumy	4,2	29,6
Opony samochodowe	2,2	34,9
Paliwo alternatywne z odpadów komunalnych	14,8 – 15,9	12,4 – 14,5
Paliwo alternatywne 1*)	2,5	31,0
Paliwo alternatywne 2 **)	10,5	27,8
Paliwo alternatywne 3 ***)	13,4	22,6
Paliwo alternatywne PASi	≤ 30%	11,7 – 20,0
Paliwo alternatywne PASr	-	13,0 – 25,0
Paliwo alternatywne PAP	≤ 10%	16,0 – 25,0

*) paliwo alternatywne 1 zawierające gumę, tworzywa sztuczne oraz papier

**) paliwo alternatywne 2 zawierające gumę, tworzywa sztuczne, styropian i papier

***) paliwo alternatywne 3 zawierające gumę, tworzywa sztuczne, pakuły, smar

Wyniki oznaczania udziału masowego frakcji biodegradowalnej w odpadach i paliwach wtórnych



Badania analityczne- dlaczego są ważne?



Zjawiska korozyjne

Rejony występowania korozji

- w komorze paleniskowej w paśmie palnikowym,
- w rejonie przegrzewaczy pary,
- w rejonie podgrzewaczy powietrza oraz elementy ciągu spalinowego.

Mechanizm i szybkość korozji zależy:

- stopnia agresywności środowiska, określonego przez skład paliwa i warunki spalania,
- temperatury pracy materiału rur i temperatur spalin, które zmieniają się podczas eksploatacji,
- właściwości materiału rurowego

Rodzaje korozji:

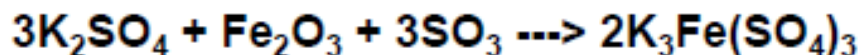
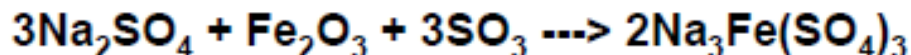
- wysokotemperaturowa korozja siarczanowo -siarczkowa,
- wysokotemperaturowa korozja chlorkowa,
- niskotemperaturowa korozja siarkowa.



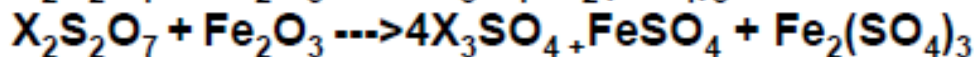
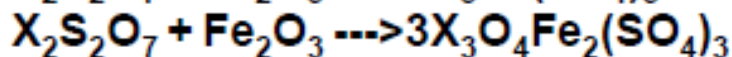
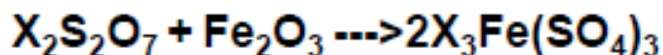
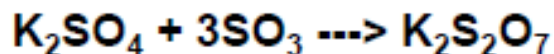
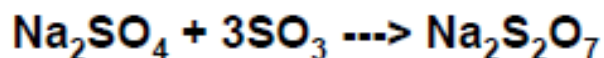
Wysokotemperaturowa korozja siarczanowo-siarczkowa

Mechanizm powstawania korozji:

- źródłem metali alkalicznych są lotne związki powstałe w płomieniu oraz żużel
- nadtapianie się zwiększającej się grubości warstwy siarczanów K_2SO_4
- przylepianie się popiołu, spiekanie i żużlowanie
- reakcja z udziałem SO_3



Powstawanie ciekłych pirosiarczanów:

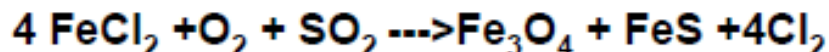
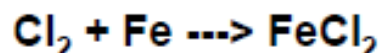
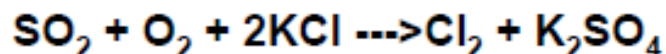
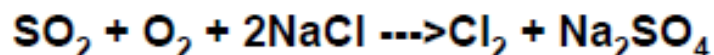


X => Na lub K

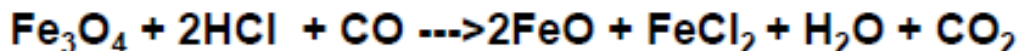
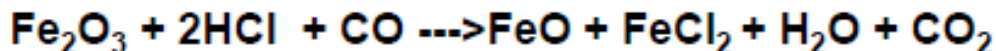
Wysokotemperaturowa korozja chlorkowa

Mechanizm powstawania korozji:

- wydzielenie się Cl_2 ze związku chloru (w atmosferze redukcyjnej),
- powstanie chlorku żelaza na powierzchni,
- odparowanie chlorku żelaza w zależności od lokalnej temperatury pracy,
- rozkład chlorku żelaza przez reakcje z tlenem i tlenkami siarki, które dyfundują ze spalin w pobliże rury



W warunkach redukcyjnych może nastąpić współdziałanie HCl z CO



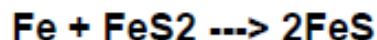
Wysokotemperaturowa korozja niskoemisyjna i depozytowa

Przyczyny powstawania korozji - chemiczne:

- Zmienna atmosfera redukcyjno-utleniająca (redukcyjna-wydzielanie Cl_2 utleniająca-proces korozji)
- powstanie ciekłych związków w popiele,
- zawartość chloru Cl^r w paliwie powyżej 0,2%

Cl^r , %	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Względna szybkość korozji **	100	150	210	310	430	590

- Stosunek S^r/Cl^r poniżej 2
- koncentracja HCl w spalinach 0,8% niszczy warstwę hematytu Fe_2O_3
- koncentracja HCl w spalinach 2% niszczy warstwę hematytu i magnetytu Fe_3O_4
- niespalony piryt FeS_2 na powierzchni reaguje bezpośrednio z żelazem rur



Żużlowanie

Czynniki wpływające na proces żużlowania:

- ▶ termofizyczne i chemiczne własności substancji palnej i mineralnej paliwa,
- ▶ rozkład temperatur i prędkość spalin w palenisku,
- ▶ budowa paleniska i palników,
- ▶ granulacja pyłu i przebieg procesów spalania i wymiany ciepła,
- ▶ oczyszczanie powierzchni,
- ▶ obciążenie kotła.

Wskaźniki charakteryzujące skłonności paliwa do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotła:

- ▶ wskaźnik skłonności do zanieczyszczania powierzchni F_{ur} ,
- ▶ wskaźnik lepkości żużla S_R ,
- ▶ stosunek tlenków zasadowych i kwasowych c_m (*charakterystyka topliwości*),
- ▶ stosunek Fe_2O_3/CaO ,
- ▶ udział K_2O w popiele (*skłonność do żużlowania*).



Szkodliwe czynniki biologiczne jakie niosą ze sobą paliwa wtórne i odpady

wywołujące **choroby zakaźne i inwazyjne**: priony, wirusy, grzyby pierwotniaki, pasożytnicze stawonogi

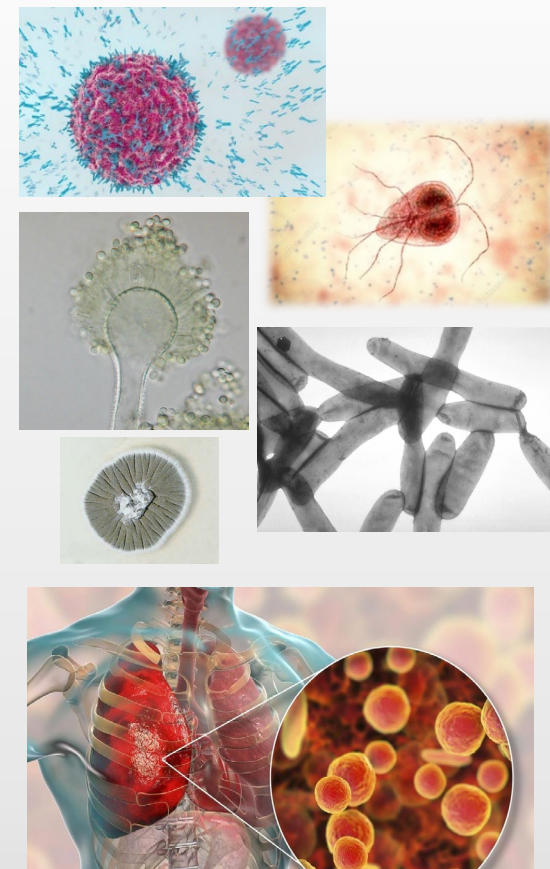
alergeny biologiczne: bakterie, bakterie, grzyby, cząstki roślinne i zwierzęce robaki,

Narażenie:

- Drogą powietrzno-pyłową i powietrzno-kropelkową
- Bezpośrednio przez skórę i błony śluzowe – poprzez kontakt z zanieczyszczonymi powierzchniami (elementy instalacji technologicznych)
- Drogą pokarmową

toksyny biologiczne, w tym czynniki immunotoksyczne: endotoksyna bakteryjna, mikotoksyny, glukany grzybicze, lotne związki organiczne, toksyny roślinne, jady zwierzęce

czynniki **rakotwórcze**: α -toksyny, pył drzewny



- ▶ Wskazówki do oceny ryzyka zawodowego pracowników zatrudnionych w zakładach sektora gospodarki odpadami , 2017
- ▶ Środowiskowe zagrożenia biologiczne na przykładzie alternatywnego paliwa RDF – prezentacja 2021, dr hab. E. Sierka, UŚ.
- ▶ Środowiskowe uwarunkowania wytwarzania i wykorzystywania paliwa alternatywnego RDF, prezentacja 2021, dr A. Marchlewicz, UŚ.
- ▶ Lit. Małgorzata Gołofit-Szymczak , Anna Ławniczek-Wałczyk, Rafał L. Górny, Boiomasa- zalecenia do oceny i ograniczania narażenia na szkodliwe czynniki biologiczne, 2013, ISBN 978-83-7373-142-4 .

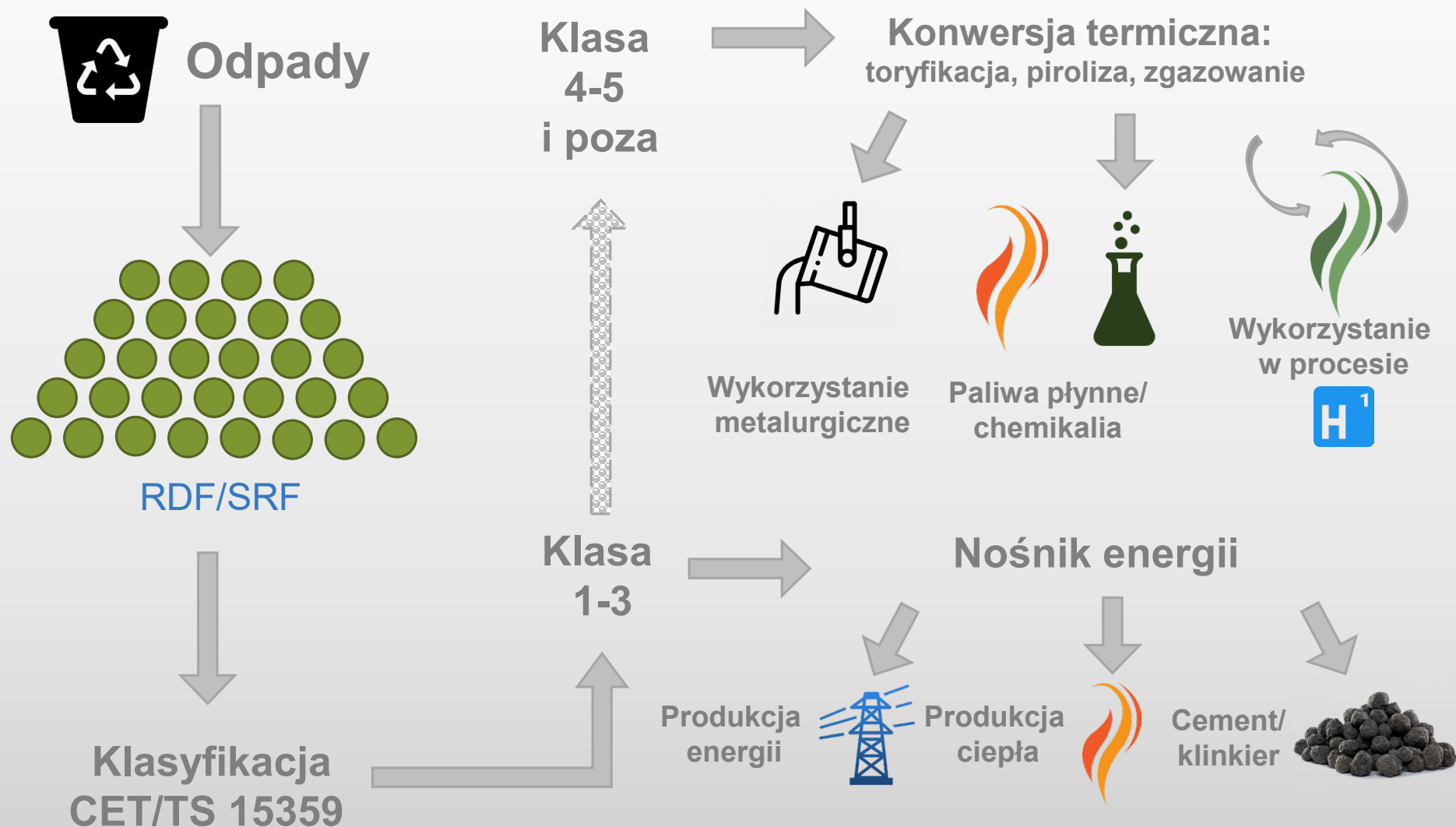
System klasyfikacji paliw wtórnych wg PN-EN 21640:2021

ekonomiczny	Parametr klasyfikacyjny	Pomiar statystyczny	Jedn.	Klasa				
				1	2	3	4	5
	Wartość opałowa Q_i^{ar}	średnia	MJ/kg	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
technologiczny	Parametr klasyfikacyjny	Pomiar statystyczny	Jedn.	Klasa				
				1	2	3	4	5
	Zawartość chloru, Cl^d	średnia	% _{wag}	$\leq 0,2$	$\leq 0,6$	$\leq 1,0$	$\leq 1,5$	≤ 3
emisyjny	Parametr klasyfikacyjny	Pomiar statystyczny	Jedn.	Klasa				
				1	2	3	4	5
	Zawartość rtęci, Hg^{ar}	mediana	mg/MJ	$\leq 0,02$	$\leq 0,03$	$\leq 0,05$	$\leq 0,10$	$\leq 0,15$
		80-ty percentyl	mg/MJ	$\leq 0,04$	$\leq 0,06$	$\leq 0,10$	$\leq 0,20$	$\leq 0,30$

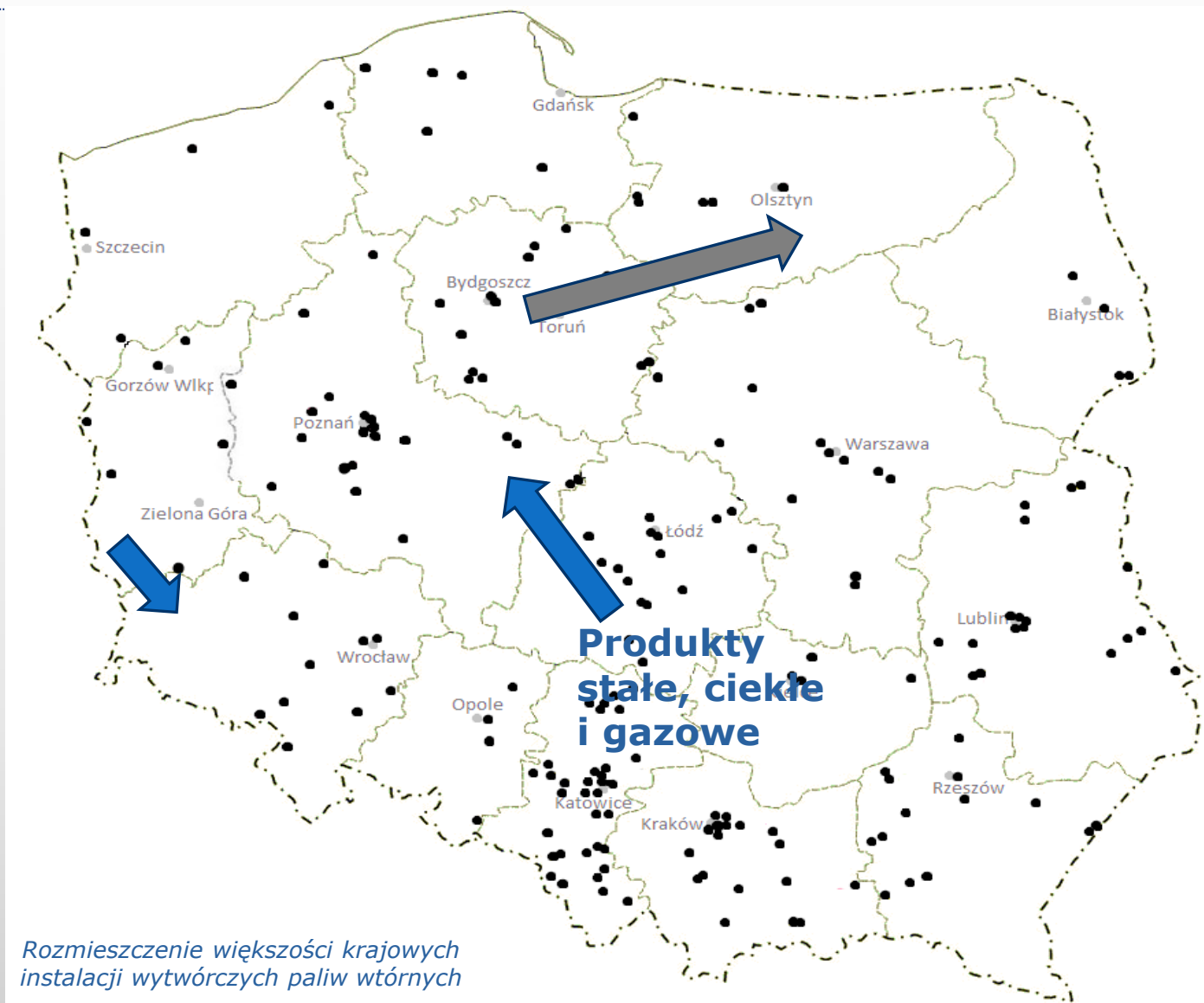
ar- stan roboczy

d- stan suchy

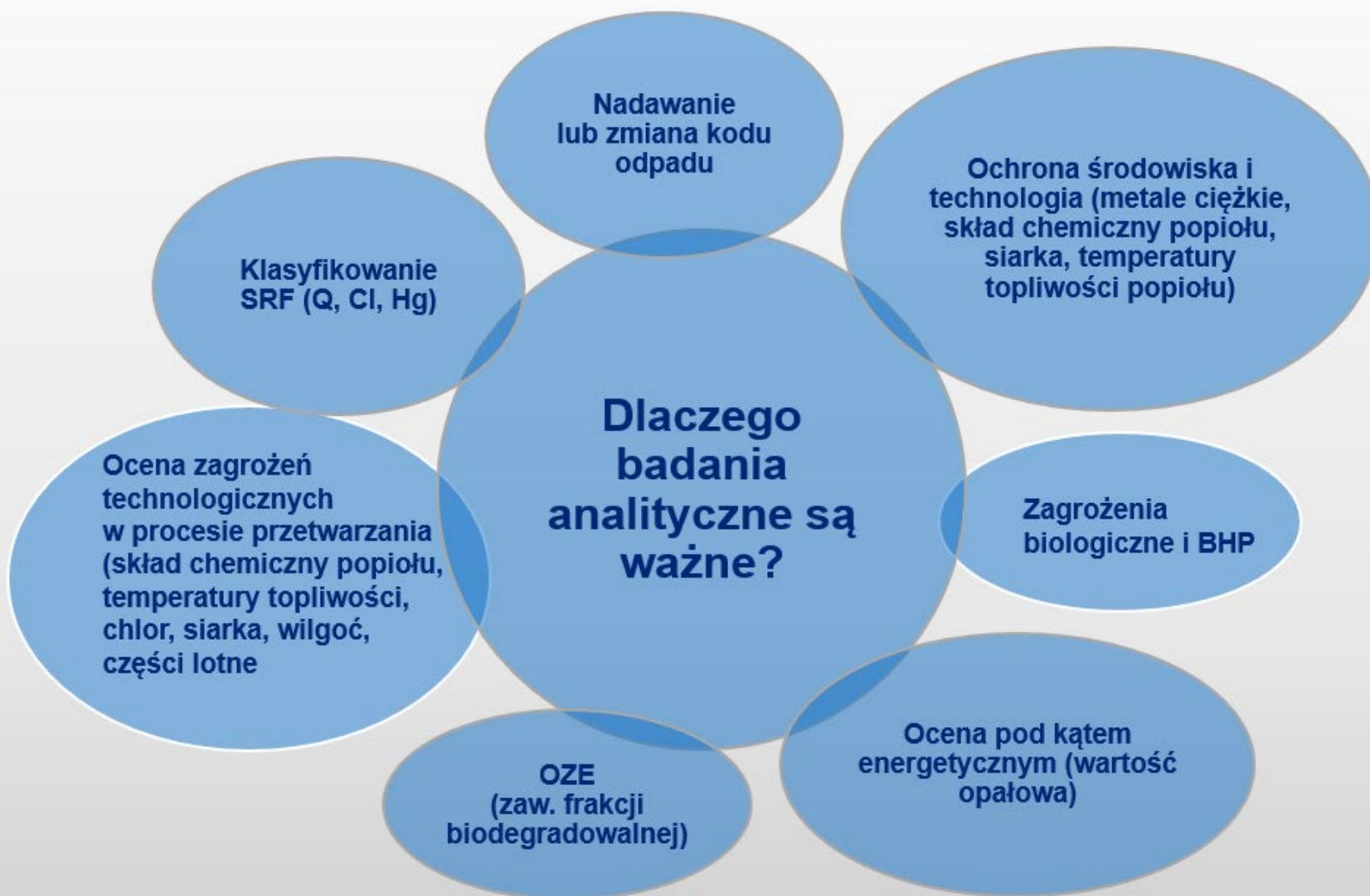
Zagospodarowanie odpadów



Kompleksowe podejście ITPE do paliw wtórnych i odpadów



Podsumowanie



INSTYTUT TECHNOLOGII PALIW I ENERGII

ul. Zamkowa 1 • 41-803 Zabrze

E-mail: **office@itpe.pl**

Internet: **www.itpe.pl**

Zapraszamy do współpracy.

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



NIP: **648-000-87-65**
Regon: **000025945**
KRS: **0000138095**



... tworzymy i wdrażamy technologie!

ITPE INSTYTUT TECHNOLOGII
PALIW I ENERGII