

Agnieszka Skawińska, Beata Micek, Joanna Hrabak

## Ocena wartości opałowej oraz zawartości chloru i siarki w wybranych odpadach w aspekcie ich energetycznego wykorzystania

Rosnąca ilość wytwarzanych odpadów stała się bardzo ważnym problemem współczesnej cywilizacji, a jednym z podstawowych narzędzi służących do ograniczenia tej ilości jest przetwarzanie odpadów oraz odzyskiwanie z nich surowców wtórnych. Stosowanie technologii recyklingu uzasadnia się wymiernymi korzyściami ekonomicznymi i środowiskowymi [1–3]. Poszukiwanie skutecznych metod przekształcania odpadów spowodowało rozwój technologii wytwarzania paliw z wykorzystaniem ich frakcji palnej, klasyfikowanych jako stałe paliwa wtórne (SRF – solid recovered fuels). Obecnie paliwa te znajdują coraz szersze zastosowanie przemysłowe w krajach Unii Europejskiej i są powszechnie użytkowane w energochłonnych gałęziach przemysłu, takich jak cementowy (produkcja klinkieru), celulozowo-papierniczy czy energetyczny. Produkcja paliw wtórnych umożliwia zwiększenie ilości wytwarzanej energii elektrycznej pochodzącej ze źródeł odnawialnych, co umożliwia ograniczenie emisji CO<sub>2</sub> w sektorze energetycznym oraz pozwala na zwiększenie stopnia wykorzystania odpadów.

Należy jednak mieć na uwadze, że niejednorodność składu oraz brak stabilności parametrów fizyczno-chemicznych stałych paliw wtórnych powodują zagrożenia techniczne i środowiskowe podczas ich energetycznego wykorzystania. Zaproponowany przez Europejski Komitet Normalizacyjny system klasyfikacji stałych paliw wtórnych oparto na trzech parametrach, umożliwiających wyspecyfikowanie właściwości tych paliw. Podstawowymi wielkościami charakteryzującymi paliwa z odpadów są wartość opałowa oraz zawartość chloru i rtęci [4]. Wskaźniki te definiują właściwości użytkowe stałych paliw wtórnych pod względem ekonomicznym, technologicznym i środowiskowym. Każdy wskaźnik opisujący stałe paliwa wtórne ma 5 klas jakości, z określeniem wartości granicznych każdej z nich, przy czym kombinacja numerów klas daje kod klasyfikacyjny. Podstawowym parametrem charakteryzującym dane odpady jest ich wartość opałowa, która stanowi o kaloryczności i warunkuje opłacalność ich zastosowania jako paliwa. Ocena wartości użytkowej paliw z odpadów pod względem technologicznym oparta jest na zawartości chloru, który występuje w nich zazwyczaj w połączeniach organicznych – powszechnie stanowi integralną składową poli(chloroku winylu). Zwiększony udział chloru obserwuje się również w próbkach zawierających papier, z uwagi na stosowanie w procesie jego produkcji chlorowanej pulpy

drzewnej. Podczas spalania oddziaływanie temperatury prowadzi do wydzielenia zawartego w paliwach odpadowych chloru w postaci różnych związków, które powodują korozję stalowych elementów konstrukcyjnych kotłów grzewczych i parowych (ekrany, parowniki, przegrzewacze pary). W odpadach pochodzenia organicznego 80% chloru w obecności pary wodnej przechodzi w chlorowódor (HCl), niezależnie od temperatury, w jakiej zachodzi spalanie [5]. Chlor cząsteczkowy (Cl<sub>2</sub>) jest szczególnie korozyjny względem stali w wysokiej temperaturze, a jego uwalnianie w procesach termicznych następuje poprzez utlenienie powstającego w spalinach chlorowodoru w reakcji Deacona [6]. Zawartość chloru w stałych paliwach wtórnych określa temperaturę termicznego przekształcania odpadów [8]. Większy udział tego pierwiastka w paliwie wymaga podniesienia temperatury spalania do 1100°C, z uwagi na niebezpieczeństwo emisji furanów i dioksyn [7]. Ponadto chlor obecny w spalinach kotłowych intensyfikuje zjawisko korozji wysokotemperaturowej, która jest spowodowana zawartością tego fluorowca w paliwie w ilości powyżej 0,2% [9]. Szczególne zagrożenie korozją występuje w atmosferze redukującej ([O<sub>2</sub>] < 0,2%), podczas rozkładu chlorowodoru do chloru cząsteczkowego [10].

Problemy techniczne i eksploatacyjne związane z termicznym przekształcaniem odpadów mogą wynikać również z obecności siarki, która wraz z chlorem bierze udział w korozji wysokotemperaturowej. Siarka podczas spalania paliwa ulega utlenianiu do SO<sub>2</sub>, który w reakcji z wodą inicjuje powstanie kwasu siarkowego(IV), który kondensując na powierzchni elementu instalacji powoduje korozję. Metale alkaliczne w połączeniu z SO<sub>2</sub> w atmosferze tlenu tworzą siarczany, które w środowisku z SO<sub>3</sub> przekształcają się w pirosiarczany i trójsiarczany, wykazujące właściwości korozyjne [6]. W obecności siarki następuje zmiana jonu chlorkowego na jon siarczanowy, w związku z tym uznaje się, że korozja chlorkowa stanowi mniejsze zagrożenie przy zachowaniu stosunku [S]/[Cl] > 2,2 [11]. Zasadność monitorowania udziału chloru i siarki w paliwach jest podyktowana również względami środowiskowymi. Emisja siarki i chloru do atmosfery stanowi poważne zagrożenie środowiska naturalnego, powodując degradację lokalnych ekosystemów. Związki chloroorganiczne charakteryzują się silnymi właściwościami kancerogennymi, mutagennymi, teratogennymi, alergicznymi i stanowią największe zagrożenie zdrowia ludzi [12–16]. Zawartość siarki w paliwie powinna ponadto podlegać kontroli z uwagi na emisję kwaśnych gazów, takich jak SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>, powodujących zanieczyszczenie atmosfery [17].

Celem niniejszej pracy była ocena przydatności wybranych paliw z odpadów do ich energetycznego wykorzystania, na podstawie dwóch parametrów klasyfikujących stałe paliwa wtórne – wartości opałowej i zawartości chloru. Z uwagi na ryzyko korozji podczas spalania odpadów, w analizowanych próbkach dodatkowo oznaczono udział siarki w składzie elementarnym odpadów.

## Materiały i metody

Badaniom poddano próbki należące do czterech grup odpadów, którymi były:

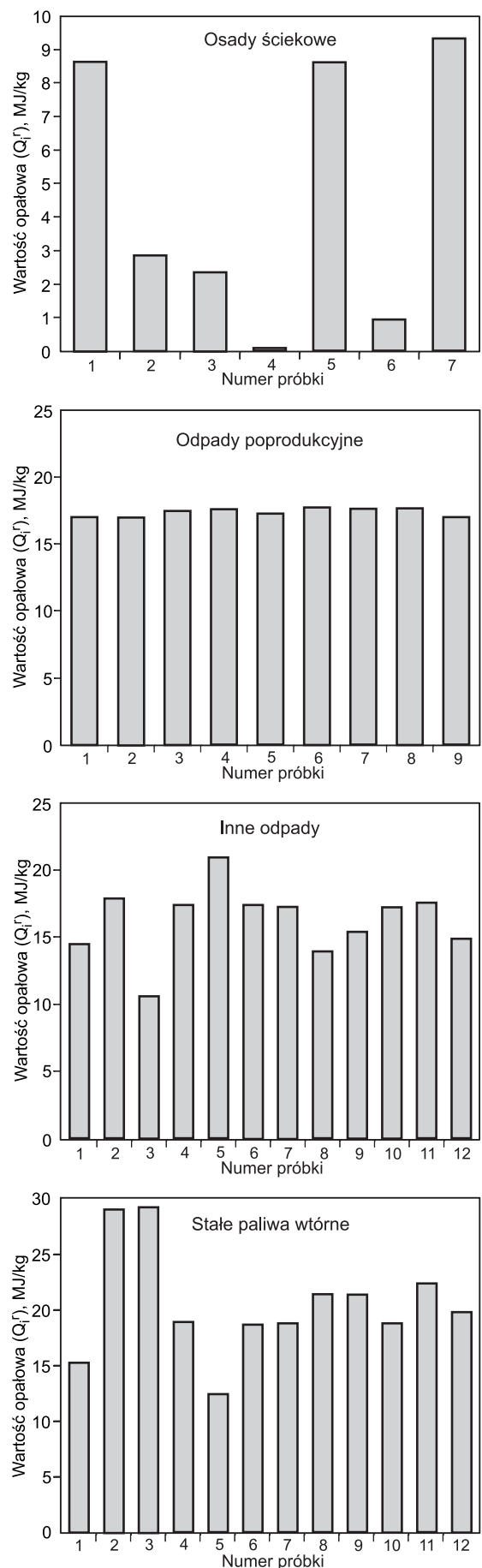
- osady ściekowe,
- odpady poprodukcyjne (odpadowe płyty meblowe),
- inne odpady (poużytkowe odpady przemysłowe (zużyte podkłady kolejowe, pył drzewny), stałe odpady komunalne, odpady organiczne, odpady o kodzie 191210 itp.),
- stałe paliwa wtórne (SRF).

Analizowane odpady doprowadzono do uziarnienia poniżej 1 mm, zgodnie z procedurą Q/LP/17/A:2011 [18]. Masa próbki analitycznej odpadów wytypowanych do analizy wynosiła  $0,2 \pm 0,5$  g. Badania parametrów klasyfikacyjnych odpadów oraz zawartości siarki przeprowadzono według procedur badawczych stosowanych w akredytowanym Laboratorium Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla. Wartość opałową obliczono na podstawie ciepła spalania oznaczonego według procedury technicznej Q/LP/23/A:2011 [19]. Zawartość chloru oznaczono zgodnie z procedurą techniczną Q/LP/24/A:2011 [20], która polega na termicznej dekompozycji próbki w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu (chlor przechodzi w chlorki alkaliczne, które rozтворя się kwasem azotowym(V) i następnie oznacza metodą miareczkowania potencjometrycznego, która wykorzystuje pomiar potencjału elektrody siarczkowo-srebrowej względem elektrody odniesienia; różnica potencjałów między elektrodami jest miarą ilości jonów chlorkowych). Zawartość siarki analizowano metodą spalania wysokotemperaturowego z detekcją w podczerwieni, z wykorzystaniem analizatora SC 632 (Leco), zgodnie z procedurą techniczną Q/LP/21/A:2011 [21], która polega na ilościowym spalaniu próbki w strumieniu tlenu w temperaturze  $1350^{\circ}\text{C}$  i następnie oznaczeniu  $\text{SO}_2$  w powstałym gazie metodą absorpcji promieniowania podczerwonego.

## Dyskusja wyników badań

Na podstawie znormalizowanej klasyfikacji [4], wartość opałowa stałego paliwa wtórnego (w stanie roboczym –  $Q_{i,r}$ ) w klasie 1 powinna być równa lub większa od 25 MJ/kg, natomiast w klasie 5 nie powinna być mniejsza niż 3 MJ/kg. Wartość opałowa  $Q_{i,r}$  analizowanych próbek osadów ściekowych mieściła się w zakresie  $0,05 \div 9,33$  MJ/kg, odpadów poprodukcyjnych –  $17,01 \div 17,69$  MJ/kg, innych odpadów –  $10,63 \div 20,97$  MJ/kg, a stałych paliw wtórnych  $12,51 \div 29,22$  MJ/kg (rys. 1).

Przeprowadzone badania próbek osadów ściekowych wykazały, że zgodnie z klasyfikacją stałych paliw wtórnych połowę analizowanych próbek można przyporządkować na podstawie wartości opałowej wyłącznie do klasy NCV 5, natomiast pozostałe próbki, z uwagi na wartość opałową poniżej 3 MJ/kg, nie kwalifikują się do żadnej klasy NCV. Z technicznego punktu widzenia uwodnione osady ściekowe charakteryzują się zbyt małą wartością opałową, aby można było poddać je termicznemu przekształceniu bez



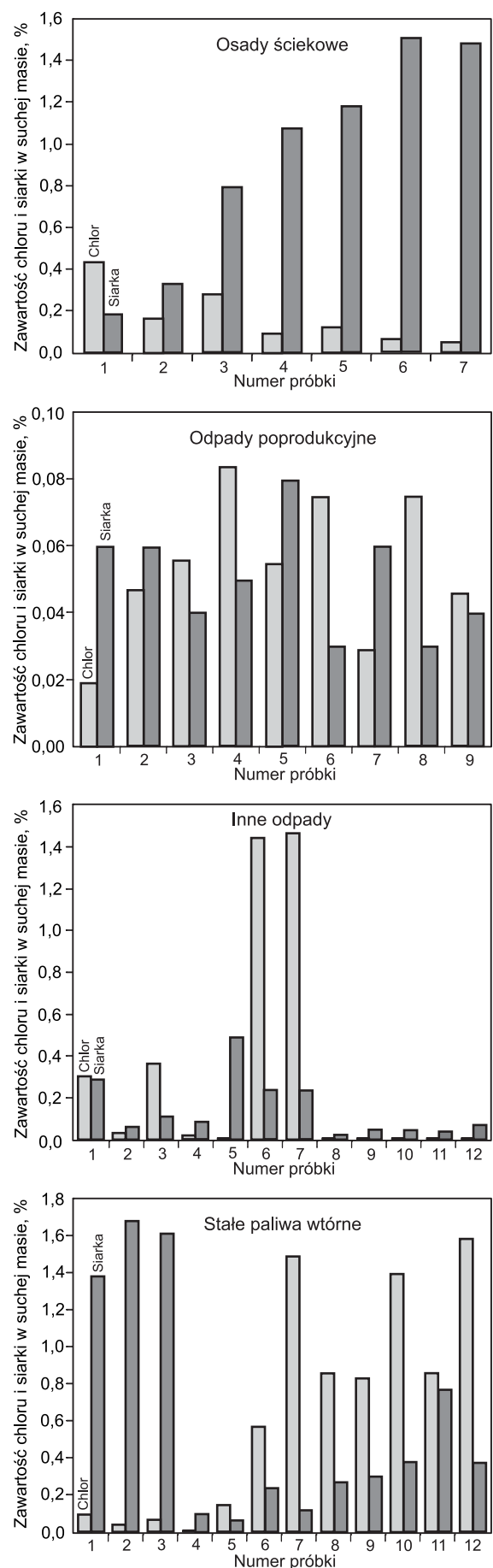
Rys. 1. Wartość opałowa próbek wybranych odpadów  
Fig. 1. Net calorific value of selected waste samples

dostarczenia energii z zewnątrz. Uzyskane wyniki wykazały, że wartość opałowa odpadów poprodukcyjnych w postaci płyt meblowych wynosiła około 17,3 MJ/kg.

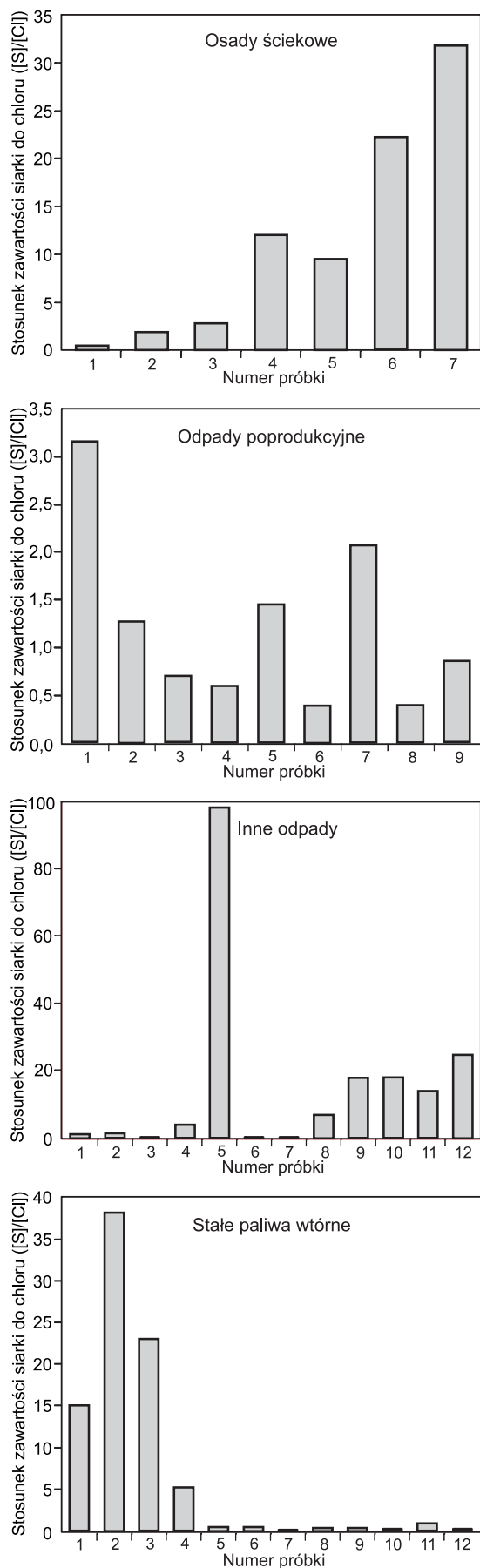
Kolejnym parametrem standaryzującym stałe paliwa wtórne i warunkującym zastosowanie określonego typu paliwa w procesach technologicznych jest chlor. Jego udział w składzie elementarnym odpadów (w odniesieniu do ich suchej masy) w ilości mniejszej od 0,2% pozwala na bezawaryjną eksploatację kotłów energetycznych [22]. Odpady, w których oznaczona zawartość chloru wynosi  $\leq 0,2\%$  można, zgodnie z normą PN-EN 15359:2012, zaliczyć do klasy 1 (kod Cl 1), natomiast próbki o zawartości chloru  $\leq 3\%$  do klasy 5 (kod Cl 5). Na rysunku 2 zilustrowano wyniki oznaczeń ilości chloru i siarki, które były bardzo zróżnicowane w poszczególnych grupach badanych odpadów. Zawartość chloru w osadach ściekowych mieściła się w zakresie  $0,047\div 0,433\%$ , próbki odpadów po produkcji mebli zawierały chlor w ilości  $0,019\div 0,084\%$ , stałe paliwa wtórne –  $0,019\div 1,583\%$ , natomiast inne odpady –  $< 0,005\div 1,466\%$ .

Pierwiastkiem, który – podobnie jak chlor – intensyfikuje zjawisko korozji wysokotemperaturowej i w związku z tym wymaga monitoringu jego zawartości w paliwie, jest siarka. W badanych próbkach zawartość siarki mieściła się w zakresie od 0,03% w innych odpadach do 1,68% w grupie stałych paliw wtórnych (rys. 2). Z uwagi na stosunkowo wysoką temperaturę topnienia siarczanów, ich działanie nie jest tak agresywne, jak w przypadku chlorków. Według autorów pracy [23] zużywanie korozyjne elementów grzewczych kotłów jest małe przy zachowaniu stosunku  $[S]/[Cl] > 2,2$  jednak nie dotyczy to wszystkich układów spalania. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono stosunek zawartości siarki do chloru w analizowanych grupach odpadów, co ilustruje rysunek 3.

Wartość stosunku zawartości siarki do chloru w odpadach jest wskaźnikiem potencjału korozyjnego paliwa i w analizowanych próbkach odpadów mieściła się w przedziale  $0,08\div 98,00$ . Największą wartość tego wskaźnika zaobserwowano w przypadku próbek osadów ściekowych – tylko dwie z nich wykazały wartość  $[S]/[Cl] < 2,2$ . Uwzględniając wszystkie analizowane odpady, w przypadku 23 próbek wartość stosunku  $[S]/[Cl]$  wynosiła poniżej 2,2, co świadczyło o ich dużym potencjale korozyjnym. Uzyskane wyniki potwierdziły konieczność monitorowania udziału chloru i siarki w odpadach w celu oceny wzajemnego wpływu tych pierwiastków na eksploatację urządzeń grzewczych w aspekcie zagrożenia korozją wysokotemperaturową. Równoległe badania zawartości chloru i siarki oraz wyznaczenie stosunku tych pierwiastków w próbkach odpadów, zwiększyłoby szansę na wyeliminowanie problemów technologicznych przy zastosowaniu paliw otrzymanych z odpadów. Przeprowadzone analizy potwierdziły niejednorodność i niestabilność wskaźników jakości odpadów, które mogą skutkować szeregiem problemów technicznych i środowiskowych podczas ich konwersji termicznej. Interpretując otrzymane wyniki w aspekcie klasyfikacji stałych paliw wtórnych zgodnie z normą PN-EN 15359:2012 [4], tylko dwie próbki z grupy stałych paliw wtórnych uzyskały wartość opałową i zawartość chloru umożliwiającą zaklasyfikowanie paliwa do 1 klasy jakości. Należy jednak pamiętać, że w celu pełnej charakterystyki paliwa i przydzielenia paliwa alternatywnego do odpowiedniej klasy konieczne jest także oznaczenie zawartości rtęci.



Rys. 2. Zawartość chloru i siarki w próbkach wybranych odpadów  
Fig. 2. Chlorine and sulfur content of selected waste samples



Rys. 3. Wartość stosunku zawartości siarki do chloru w próbkach wybranych odpadów

Fig. 3. Sulfur to chlorine ratio of selected waste samples

## Podsumowanie

System klasyfikacji stałych paliw wtórnych (SRF) opiera się głównie na ich wartości opałowej oraz zawartość chloru i rtęci. Uzyskane wyniki wskazują na znaczne zróżnicowanie jakości badanych odpadów pod tym względem. Wartość opałowa analizowanych próbek wynosiła od 0,05 MJ/kg do 29,22 MJ/kg, przy czym najmniejszą kaloryczność miały próbki osadów ściekowych. Szkodliwy wpływ na środowisko oraz instalacje do spalania lub współspalania może powodować zastosowanie paliw o podwyższonej zawartości chloru i siarki. Najmniejszą ilością chloru, poniżej granicy oznaczalności (<0,005%) metody miareczkowania potencjometrycznego, wyróżniały się próbki zużytych podkładów kolejowych, natomiast największą zawartość chloru stwierdzono w próbce stałego paliwa wtórnego (1,547%). W próbkach osadów ściekowych i paliw wtórnych zawartość chloru była większa od wartości granicznej (0,2%), co istotnie zwiększa ryzyko zagrożenia korozyjnego urządzeń i w świetle regulacji prawnych dyskwalifikuje taki materiał do zastosowania w energetyce zawodowej. W większości analizowanych próbek odpadów wartość stosunku zawartości siarki do chloru była mniejsza od wartości krytycznej (2,2), co ma bezpośredni wpływ na kształtowanie się procesów korozyjnych w urządzeniach energetycznych. Jakkolwiek produkcja energii z paliw wtórnych jest ekonomicznie opłacalna z uwagi na ich niższą cenę w stosunku do paliw kopalnych, to jednak należy mieć na uwadze dużą zmienność i niestabilność jakości paliw otrzymanych z odpadów. Rygorystyczna kontrola wskaźników jakości odpadów przeznaczonych do wytwarzania paliw pozwoli na uniknięcie potencjalnych zagrożeń podczas ich wykorzystania w procesach technologicznych.

*Badania zostały wykonane w ramach projektu statutowego 11.16.002 pt. „Rozwój i doskonalenie technik analitycznych dla oceny właściwości paliw stałych, biomasy i paliw alternatywnych”.*

## LITERATURA

1. R. WASIELEWSKI, J. HRABAK: Wykorzystanie paliw alternatywnych w kotłach energetycznych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2013, t. 15, nr 4, ss. 31–38.
2. A. SOBOLEWSKI, R. WASIELEWSKI, S. STELMACH: Wykorzystanie stałych paliw wtórnych w energetyce. *Polityka Energetyczna* 2007, t. 10, nr 2, ss. 379–389.
3. M. ŚCIAŻKO, H. ZIELIŃSKI: Termochemiczne przetworstwo węgla i biomasy. Wydawnictwo Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla i Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zabrze–Kraków 2003.
4. PN-EN 15359:2012. Stałe paliwa wtórne – wymagania techniczne i klasy.
5. R.B. SILVA, R. FRAGOSO, C. SANCHEZ, M. COSTA, S. MARTINS-DIAS: Which chlorine ions are currently being quantified as total chlorine on solid alternative fuels? *Fuel Processing Technology* 2014, Vol. 128, pp. 61–67.
6. A. CHOLEWIŃSKI, A. SZYDEŁKO: Techniki pomiaru zawartości rtęci, chloru i siarki w paliwach stałych. *Zeszyty Energetyczne* 2014, t. I, Problemy Współczesnej Energetyki, ss. 177–192.
7. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 marca 2002r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. *Dziennik Ustaw* 2002, nr 37, poz. 339.

8. Rozporządzenie Ministra Rozwoju z 21 stycznia 2016r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów oraz sposobów postępowania z odpadami powstałymi w wyniku tego procesu. *Dziennik Ustaw RP* 2016, poz. 108.
9. W. KORDYLEWSKI: Spalanie i Paliwa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
10. J. WALTER, N. RECHBERGER: The task of chemistry in biomass plants applied in the Timelkam Power Plant. *VGB PowerTech Journal* 2006, Vol. 3, pp. 48–52.
11. E. MICEK, I. PATYNA, A. SKAWIŃSKA: Wpływ zawartości siarki i chloru w węglu na zjawisko korozji w procesach spalania. *Przegląd Górniczy* 2013, nr 3, ss. 93–104.
12. B. PENG, D. WU, J. LAI, H. XIAO, P. LI: Simultaneous determination of halogens (F, Cl, Br and I) in coal using pyrohydrolysis combined with ion chromatography. *Fuel* 2011, Vol. 94, pp. 629–631.
13. S. LANDSBERGER, V.G. VERMETTE, M. WOLFE, M.A. POWEL: Determination of halogens in coal using thermal and epithermal neutron activation analysis. *Journal of Coal Quality* 1989, Vol. 8, pp. 95–97.
14. W. DUO, D. LECLERC: Thermodynamic analysis and kinetic modeling of dioxin formation and emissions from power boilers firing salt-laden hog fuel. *Chemosphere* 2007, Vol. 67, No. 9, pp. 164–176.
15. M. BETTINELLI, S. SPEZIA, C. MINOIA, A. RONCHI: Determination of chlorine, fluorine, bromine and iodine in coals with ICP-MS and I.C. *Atomic Spectroscopy* 2002, Vol. 23, No. 4, pp. 105–110.
16. E. FLORES, M.F. MESKO, D.P. MORAES, J.S.F. PEREIRA, P.A. MELLO, J.S. BARIN: Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique. *Analytical Chemistry* 2008, Vol. 80, pp. 1865–1870.
17. A. SEVERE AKDAG, A. ATIMTAY, F.D. SANIN: Comparison of fuel value and combustion characteristics of two different RDF samples. *Waste Management* 2016, Vol. 47, pp. 217–224.
18. Q/LP/17/A:2011. Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych. Przygotowanie próbek do badań.
19. Q/LP/23/A:2011. Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
20. Q/LP/24/A:2011. Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych. Oznaczanie zawartości chloru.
21. Q/LP/21/A:2011. Odpady i paliwa alternatywne do celów energetycznych oznaczanie zawartości siarki całkowitej automatycznymi analizatorami z detekcją w podczerwieni.
22. W. BLASCHKE, Z. GRUDZIŃSKI, U. LORENZ, U. OZGA-BLASCHKE, T. OKULSKI, K. STALA-SZLUGAJ: Geniza, formy występowania i zawartość chloru w węglu kamiennym. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energii Polskiej Akademii Nauk* 2010, vol. 77, ss. 23–33.
23. M. AHO, E. FERRER: Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. *Fuel* 2005, Vol. 84, pp. 201–212.

**Skawinska, A., Micek, B., Hrabak, J. Evaluation of Net Calorific Value and Chlorine and Sulfur Content of Selected Waste in Terms of its Energetic Utilization. *Ochrona Srodowiska* 2017, Vol. 39, No. 1, pp. 39–43.**

**Abstract:** Recovery of energy contained in waste complies with the European legislation on rational environmental resources management. Alternative fuel production from waste allows obtaining fuel of defined quality parameters, hence avoiding technical and maintenance problems associated with instability of waste composition. The classification system of solid recovered fuels (SRF) is defined by key parameters which include calorific value and chlorine and mercury content. Therefore, these two parameters classifying solid recovered fuels, *i.e.* net calorific value and chlorine content were evaluated in the

selected waste groups intended for energetic utilization. The results indicated high variability of the parameter values and heterogeneity of the analyzed waste. The highest calorific value (29.22 MJ/kg) was reported for the alternative fuel sample, while the lowest – for the sewage sludge sample (0.05 MJ/kg). The chlorine content in the waste samples (per dry weight) was in the range of 0.005 to 1.547%. The sulfur to chlorine ratio was also determined, which was essential for corrosion hazard evaluation. Most often the [S]/[Cl] index was <2.2, indicating an existing corrosion hazard to technological equipment powered with such waste.

**Keywords:** Solid recovered fuels (SRF), energy recovery, energetic utilization, classification, net calorific value, corrosion, chlorine, sulfur.