
SIEĆ NAUKOWO - GOSPODARCZA „ENERGIA”

OPRACOWANIE

Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji stałych paliw alternatywnych

Autorzy opracowania:

Prof. dr hab. inż. Jerzy Walendziewski

dr inż. Marek Kułazyński

inż. Andrzej Surma

„TRANSFER WIEDZY POMIĘDZY SFERĄ B+R A GOSPODARKĄ DOLNEGO
ŚLĄSKA” POPRZECZ TWORZENIE REGIONALNYCH SIECI NAUKOWO-
GOSPODARCZYCH”

NR PROJEKTU: Z/2.02/II/2.6/06/05



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską i budżetu Państwa

Wrocław, Styczeń 2007

SPIS TREŚCI

Lp.	Tytuł rozdziału	Strona
I.	CZEŚĆ OGÓLNA	
1.1.	Podstawy formalne wykonanej pracy	3
1.2.	Przeznaczenie wykonanej pracy	3
1.3.	Zakres pracy	3
1.4.	Krótkie omówienie wyników	3
II.	PODSTAWOWE INFORMACJE O PALIWACH ALTERNATYWNYCH	5
2.1.	Charakterystyka paliw alternatywnych	5
2.2.	Efekty ekonomiczne wykorzystania paliw alternatywnych	8
2.3.	Biomasa jako paliwo alternatywne	10
2.4.	Przygotowanie surowca – paliwa alternatywnego	12
2.5.	Przebieg spalania paliw alternatywnych	17
2.6.	Emisja tlenków azotu	20
2.7.	Metale w paliwach alternatywnych a ich emisja w spalinach i popiołach	21
2.8.	Perspektywy zastosowania odpadów miejskich i biomasy do generacji energii	23
III.	Potencjał odpadów palnych regionu dolnośląskiego	24
3.1.	Zestawienie ilości odpadów palnych zgrupowanych według kodów	27
3.2.	Charakterystyka przemysłowych odpadów palnych uzyskanych z obszaru Dolnego Śląska	34
IV	LITERATURA CYTOWANA	39

I. CZĘŚĆ OGÓLNA

1.1. Podstawy formalne wykonanej pracy

Praca pt.: „Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji stałych paliw alternatywnych” została wykonana w ramach programu „Transfer wiedzy pomiędzy sferą B+R a gospodarką Dolnego Śląska” poprzez tworzenie regionalnych sieci naukowo-gospodarczych" (nr projektu Z/2.02/II/2.6/06/05), na zlecenie Komitetu Ekspertów Sieci Naukowo-Gospodarczej „Energia”. Projekt jest finansowany przez Unię Europejską i budżet Państwa.

1.2. Przeznaczenie wykonanej pracy

Celem pracy „Określenie potencjału odpadów i ich rodzajów do produkcji stałych paliw alternatywnych”, było określenie ilości i właściwości odpadów palnych wytwarzanych w regionie dolnośląskim pod kątem możliwości ich zastosowania jako paliw alternatywnych.

1.3. Zakres pracy

Zgodnie z zawartą Umową badawczą harmonogram pracy przewidywał realizację podanych niżej zadań:

1. Potencjał odpadów palnych w regionie dolnośląskim jako paliw alternatywnych (grupa 19 12 10)
2. Potencjał innych odpadów zmieszanych z mechanicznej obróbki odpadów w regionie dolnośląskim (grupa 19 12 12) jako źródła odpadów do selekcji materiałów palnych i komponowania paliw alternatywnych.
3. Charakterystyka wybranych odpadów palnych i paliw alternatywnych z punktu widzenia ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych.

Ze względu na brak bliższych informacji na temat składu odpadów zmieszanych z mechanicznej obróbki odpadów (grupa 19 12 12) i ich przydatności do wytwarzania stałych paliw alternatywnych, odpady zestawiono i scharakteryzowano według rodzajów, tj. z podziałem na tworzywa sztuczne, gumę, makulaturę, tekstylia, drewno (biomasę) i celulozę.

1.4. Krótkie omówienie wyników

W pierwszej części pracy przedstawiono wybrane dane literaturowe związane z problematyką pozyskiwania, właściwości fizykochemicznych i użytkowych odpadów przemysłowych i komunalnych do produkcji paliw alternatywnych. Omówiono źródła pozyskiwania odpadów

palnych i metody przygotowania z nich paliw alternatywnych, poprzez segregację wstępną, różne stopnie rozdrabniania, separację magnetyczną i ręczną, sporządzanie mieszanek paliwowych z węglem. Omówiono wpływ poszczególnych etapów przygotowania paliw alternatywnych, jego formy, (ziarno, pelety) i ich składu chemicznego, zanieczyszczeń mineralnych, zwłaszcza alkali, metali ciężkich, chloru i siarki na przebieg spalania oraz związane z tym problemy technologiczne (sprawność zasilania paliwem czy zwiększona korozja) i ekologiczne (emisja zanieczyszczeń chemicznych i pyłu). Na podstawie dostępnych danych literaturowych omówiono efekty ekonomiczne i ekologiczne stosowania paliw alternatywnych w gospodarce, zwracając uwagę na uwarunkowania prawne gospodarki odpadami i wynikającą z nich konieczność utylizacji odpadów. Oddzielny rozdział poświęcono biomase i jej właściwościom fizykochemicznym z racji celowości jej stosowania razem z odpadami palnymi do produkcji paliw alternatywnych.

Kontynuacją tych zagadnień jest charakterystyka procesów spalania, parametry procesu, osprzęt kotła spalającego odpady oraz monitoringu i analiz, jakie należy wykonywać przy realizacji procesów w warunkach przemysłowych w stosunku do gazów spalinowych, popiołów lotnych i dennych.

W zakresie unormowań prawnych omówiono Rozporządzenie Ministra Gospodarki dnia 15 grudnia 2000 r. w sprawie obowiązku zakupu energii ze źródeł niekonwencjonalnych i odnawialnych, które w sposób administracyjny nałożyło na wytwórców energii obowiązek zakupu energii wytworzonej w ten sposób, ustalając jednocześnie procentowy parytet udziału takiej energii w latach 2001 - 2010 r. jako czynnik sprzyjający utylizacji odpadów palnych i stosowania ich do produkcji paliw alternatywnych.

W zasadniczej części opracowania zestawiono zarejestrowane w Urzędzie Marszałkowskim Województwa Dolnośląskiego ilości odpadów w latach 2003-2005 (kody odpadów 02, 03, 04, 07, 12, 15, 16, 17, 19 i 20), charakteryzując je według grup, podgrup i rodzajów. Oddzielnie podano zestawienia ilościowe odpadów zarejestrowanych w tym okresie według rodzaju, sumując ilości zarejestrowanych odpadów występujących w poszczególnych grupach kodowych tj. tworzywa sztuczne, guma, drewno celuloza, tekstylia i mieszaniny odpadów.

W końcowej części opracowania na podstawie badań własnych i danych literaturowych scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne i energetyczne poszczególnych typów odpadów podanych w załączonym zestawieniu.

II. PODSTAWOWE INFORMACJE O PALIWACH ALTERNATYWNYCH

2.1. Charakterystyka paliw alternatywnych

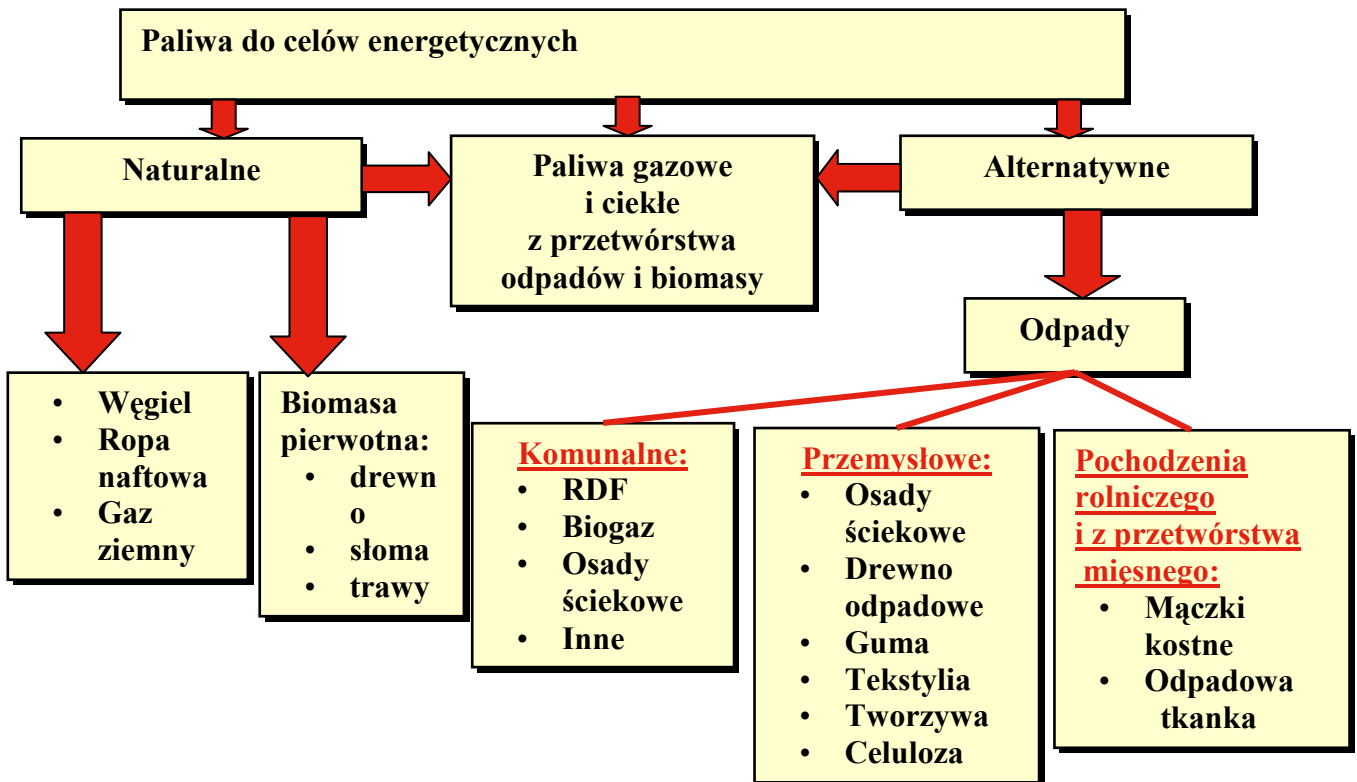
Odpady jako stałe paliwa alternatywne to:

„Odpady palne rozdrobnione o jednorodnym stopniu wymieszania, powstałe w wyniku zmieszania odpadów innych niż niebezpieczne, z udziałem lub bez udziału paliwa stałego, ciekłego lub biomasy, które w wyniku przekształcenia termicznego nie powodują przekroczenia poziomów emisji substancji zanieczyszczających, określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 4 sierpnia 2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz. U. Nr 163, poz. 1584) odnoszących się do procesu współspalania odpadów”

Paliwami alternatywnymi (wtórnymi, zastępczymi) mogą być odpady stałe i ciekłe, komunalne i przemysłowe stosowane w zakładach przemysłowych i energetycznych jako zamiennik paliw konwencjonalnych. Według definicji **Paliwo alternatywne** jest to paliwo uzyskane w procesie odzysku odpadów posiadających wartość opałową. Stosowane jest w przemyśle, jako zamiennik węgla kamiennego i mazutu. Z reguły mamy do czynienia z następującymi formami paliw:

- paliwo stałe rozdrobnione (PAS-r) powstające w wyniku rozdrabniania odpadów do określonej przez odbiorców granulacji. Paliwa alternatywne stałe zastępujące węgiel, miał węglowy itd. w tym paliwa suche z odpadów rozdrobnionych (czyściwa, plastiki guma, drewno i inne) są wytwarzane w procesie technologicznym, na który składa się segregacja i mielenie wybranych odpadów oraz separowanie odpadów nieprzydatnych. Produktem końcowym jest granulata o średnicy do 70 mm i parametrach fizykochemicznych spełniających wymagania odbiorcy. Wartość opałowa może osiągać 18-23 MJ/kg.
- paliwo stałe impregnowane (PAS-i), powstające w wyniku mieszania odpadów płynnych z substancjami o właściwościach chłonnych. Paliwa półsuche z odpadów płynnych gęstych (smary, smoły, szlamy, odpady farb i lakierów i inne) otrzymuje się w drodze impregnacji na podłożu nasiąkliwym (trociny, pył tytoniowy, tekstylia, itd.) przez mieszanie ich w specjalnych urządzeniach. Produktem końcowym jest granulata o parametrach fizykochemicznych spełniających wymagania odbiorcy. Wartość opałowa 8-11 MJ/kg.
- paliwo płynne, powstające w wyniku mieszania odpadów płynnych. Paliwa alternatywne płynne, zastępujące ciężkie oleje opałowe powstają z odpadów olejowych i rozpuszczalnikowych przez oczyszczanie, mieszanie i uśrednianie zgodnie z zapotrzebowaniem odbiorcy. Są to paliwa wysokoenergetyczne a ich wartość opałowa sięga 30-36 MJ/kg.

Rys. 1. przedstawia rodzaje paliw stosowanych w energetyce, włącznie z paliwami określanymi jako alternatywne.



Rys. 1. Naturalne i alternatywne paliwa stosowane dla celów energetycznych

Definicja paliw alternatywnych funkcjonuje od kilkunastu lat. Dane literaturowe wskazują, że ich udział w rynku paliw stale rośnie [1-3]. Z powodzeniem i w coraz większej ilości paliwa alternatywne stosuje przemysł cementowy. Przemysł ten posiada odpowiednie warunki technologiczne do stosowania paliw alternatywnych, które mogą zastąpić paliwa konwencjonalne w ilości do około 40%. Cementownie wykorzystują zarówno odpady przemysłowe jak i komunalne takie jak:

- zużyte opony,
- odpadowe tworzywa sztuczne,
- makulatura,
- zużyte drewno,
- wysuszony szlam z oczyszczalni ścieków,
- zużyte rozpuszczalniki,
- zużyte gumy,
- zużyte oleje,
- szlam papierowy,

- odpady komunalne.

Odpady przemysłu chemicznego i wydobywczego:

- emulsje wodne skondensowanych węglowodorów pochodzenia pierwotnego lub po przeróbce,
- smoły porafinacyjne,
- zużyte ziemie wybielające olejów transformatorowych, parafin wazelin technicznych,
- chlorowane węglowodory,
- odpady węglowe (łupki węglowe, muły węglowe),
- emulsje wodne zneutralizowanych smół rafinacyjnych,
- olejowe zawiesiny ziem wybielających oraz zużytych smarów.

Wymagania w stosunku do paliw alternatywnych stosowanych w przemyśle cementowym są dość liberalne [4]:

- minimalna wartość opałowa 11,5 MJ/kg,
- zawartość siarki do 3%,
- zawartość chloru do 5%,
- zawartość ołowiu do 2500 ppm,
- zawartość chromu do 1500 ppm,
- zawartość baru do 5000 ppm.

Biomasa stanowi oddzielną grupę paliw alternatywnych, definiowana jako: “każda substancja pochodzenia roślinnego nadająca się bezpośrednio do spalania lub przetworzona w inną formę nadającą się do spalania”[5]. Stanowią ją drewno i odpady drewniane takie jak: trociny, kora, ścinki drzewne, papier i karton, odpady rolne takie jak wyłoki trzciny cukrowej, łupiny ryżowe, słoma, łuski orzechów i kolby kukurydzy oraz zbiory z plantacji paliw energetycznych takich jak trawa i eukaliptus, wierzba i topola. Inne paliwa bio-pochodne to stałe odpady komunalne (w literaturze anglosaskiej określane jako Municipal Solid Waste - MSW) lub śmieci, osady ściekowe, odpady pochodzenia zwierzęcego, w tym nawóz kurzy i świński oraz biogaz.

Paliwem podstawowym w gospodarce krajowej jest węgiel. Przynajmniej częściowo mogą go zastąpić paliwa alternatywne, tj. odpowiednio przetworzone odpady palne. Korzyści z wykorzystania paliw alternatywnych są bardzo duże zarówno dla środowiska jak i gospodarki.

2.2. Efekty ekonomiczne wykorzystania paliw alternatywnych

W Tabeli 1 przedstawionej poniżej zestawiono wartości opałowe najczęściej spotykanych paliw alternatywnych.

Tabela 1. Wartości opałowe odpadów stosowanych jako paliwa alternatywne [5-9]

Paliwa alternatywne	Wartość opałowa [MJ/kg]
zużyte opony	29,2
tworzywa sztuczne	40 - 46
makulatura	ok. 11
zużyte drewno	ok. 18
zużyte rozpuszczalniki	25
zużyte gumy	30
zużyte oleje	40
odpady komunalne	7,0 - 10,0
emulsje wodne skondensowanych węglowodorów	12 - 17
smoły porafinacyjne, zużyte ziemie wybielające olejów transformatorowych, parafin i wazelin technicznych	21
węglowodory chlorowane	27
łupki węglowe	12 - 18
muły węglowe	12 - 18
emulsje wodne zneutralizowanych smół rafinacyjnych	16,7
olejowe zawiesiny ziem wybielających oraz zużytych smarów	27,2
pozaklasowe zużyte oleje i ich mieszaniny ze zużytymi smarami	33,5

Większość z nich, zwłaszcza pochodzenia chemicznego oraz odpady z gumy, olejów i tworzyw sztucznych charakteryzują się dużą wartością opałową. Koszty inwestycyjne związane z dostosowaniem pieców cementowych do spalania odpadów są niewspółmiernie niskie do nakładów potrzebnych na wybudowanie spalarni odpadów. Do kosztów dodatkowych w spalarniach należy zaliczyć utylizację odpadów powstałych ze spalania, które nie występują w przypadku pieców obrotowych do wypału klinkieru.

Energetyczne wykorzystanie odpadów jako paliw alternatywnych, w tym w przemyśle cementowym przynosi szereg korzyści:

- oszczędność paliw naturalnych,
- zmniejszenie emisji zanieczyszczeń,
- wyeliminowanie problemu zagospodarowania odpadów pozostających po spalaniu,

- wykorzystanie już istniejących w kraju pieców obrotowych do wypału klinkieru i kotłów energetycznych do termicznej utylizacji odpadów.

W odpadach używanych do produkcji paliwa alternatywnego siarka występuje w ilości poniżej 1% wagowo a ilość popiołu powstałego po spaleniu nie przekracza 3% wsadu.

Przykładowe paliwa alternatywne

Jednym z pierwszych paliw uzyskanych z odpadów było stałe paliwo alternatywne opracowane na bazie odpadów komunalnych [11].

Stałe paliwo alternatywne [6, 8, 10, 11] jest to mieszanina odpadów komunalnych i stałych palnych odpadów przemysłowych, zawierająca dodatek odpowiednich substancji o odpowiednim składzie rodzajowym i chemicznym oraz odpowiedniej z punktu widzenia paliw wartości energetycznej. Paliwa alternatywne mogą mieć także postać cieczy lub emulsji. Na przykład paliwo ropopochodne [8] dostarczane przez Zakład Utylizacji Odpadów Utyl w Płocku. W jego skład wchodzi 80-85% zawadzionych osadów po rafineryjnych i 15-20% handlowego oleju opałowego (mazutu).

Paliwo to cechuje wartość opałowa 18 - 25 MJ/kg, przy zawartość siarki około 0,6%mas. i pozostałości po spopieleniu w zakresie 1-2%mas.

Z innych paliw opracowanych i stosowanych w krajach Europy zachodniej oraz stosowane w Polsce to materiał o nazwie BRAM (firma Lobby). Paliwo to jest stosowane w cementowniach niemieckiego koncernu Dyckerhoff (znanego również w Polsce). Zostało ono pomyślnie przetestowane w Cementowni Chełm. Paliwo BRAM [12] jest pozyskiwane z odpadów domowych oraz z podobnych pod względem właściwości odpadów przemysłowych powstających przy produkcji np.: materiałów tekstylnych lub papierniczych. Stosuje się je w mieszaninie z paliwem konwencjonalnym. Paliwo to zastępuje do 50% paliwa konwencjonalnego i charakteryzuje się wysoką wilgotnością. Wartość opałowa paliwa BRAM nie przekracza 7,5 MJ/kg.

2.3. Biomasa jako paliwo alternatywne

Biomasa jest paliwem alternatywnym powszechnie uważanym za źródło czystej i odnawialnej energii. Ze względu na sezonowość dostaw biomasy oraz wyższe koszty transportu tego niskokalorycznego paliwa, kotły spalające wyłącznie biomasę są zazwyczaj jednostkami mniejszymi.

Alternatywą dla spalania wyłącznie biomasy jest jej współspalanie w większych, nowych lub istniejących kotłach np. pyłowych, w sposób zależny od konstrukcji kotłów i parametrów biomasy. Nowe duże kotły lub kotły energetyki zawodowej mogą być zaprojektowane w zakresie przygotowania oraz spalania tego specyficznego paliwa, jakim jest biomasa, dając możliwość współspalania ze stosunkowo wysokim jej udziałem. Podobnie, do spalania różnych rodzajów biomasy, z różnym jej udziałem, przy uwzględnieniu specyfiki (m.in. ekonomiki) danej jednostki, mogą być dostosowane duże, istniejące kotły.

Duża ilość kotłów pyłowych oraz ich różnorodne położenie geograficzne daje możliwość efektywnej i “czystej” utylizacji różnych rodzajów, dostępnej lokalnie biomasy – niższej emisji NO_x wynikającej z niższych zawartości azotu i wyższej wilgotności biomasy, niższej emisji SO_x wynikającej z niskich zawartości siarki oraz obniżonej emisji CO_2 wynikającej z natury biomasy jako paliwa odnawialnego.

Obecnie dostępnych jest wiele rodzajów biomasy z ich specyficznymi właściwościami wymuszającymi ich odpowiednie przygotowanie oraz stworzenie właściwych warunków dla jej spalania. Zawartość części lotnych w biomacie może być dwukrotnie wyższa niż w węglu, przy zawartości wilgoci od 5 do 60% lub wyższej. Charakterystyczne są również wyższe zawartość alkaliów i chloru zmuszające do uwzględnienia zwiększonego szlakowania i korozji komory paleniskowej. Tak, więc kluczem do sukcesu we wdrażaniu technologii współspalania biomasy jest szczegółowa analiza parametrów paliwa oraz konstrukcji kotła, które determinują wysokość udziału biomasy we współspalaniu oraz jej wpływ na eksploatację kotła.

Zgodnie z danymi Międzynarodowej Agencji Energii (IEA), roczna produkcja energii elektrycznej na świecie wynosi około 15,5 miliona GWh [13]. Z tego około 6 milionów GWh, lub 39% wytwarzane jest z węgla, a 2,8 miliona GWh ze źródeł odnawialnych – energii wodnej, geotermicznej, słonecznej (zarówno termicznej jak i fotowoltaicznej) i biomasy, która ze swoimi 113 000 GWh, stanowi mniej niż 1% całkowitej rocznej światowej produkcji energii. 50-krotna przewaga w ilości energii wytwarzanej z węgla powoduje, iż współspalanie biomasy z węglem w istniejących kotłach węglowych może stać się tanim, w porównaniu z budową nowych jednostek i wysoce efektywnym środkiem jej wykorzystania.

Dodatkowo oprócz redukcji emisji CO_2 , spalanie biomasy pozwala ograniczyć emisję tlenków azotu (NO_x), dwutlenku siarki (SO_2) i rtęci (Hg) w stosunku do spalania wyłącznie węgla. Mimo, iż parametry wilgotnych paliw biomasowych różnią się znacznie to po wysuszeniu różnica w wartościach opalowych nie jest już duża, (patrz Tabela 2). Typowa biomasa lub paliwa biopochodne charakteryzują się mniejszą, (w g/GJ) zawartością azotu w porównaniu z typowymi węglami, dając niższą emisję NO_x paliwowych na jednostkę ciepła. Większość, jeśli nie wszystkie, paliwa z biomasy mają wyższą zawartość wilgoci

całkowitej w stanie roboczym niż typowe węgle, co skutkuje ograniczeniem pików temperaturowych w palenisku, a zatem obniżoną emisją termicznych NO_x.

Tabela 2. Skład podstawowych pierwiastków i wartość opałowia dla różnych gatunków drewna i słomy

Wyszczególnienie	Wymiar	Dąb, Osika	Brzoza	Sosna	Świerk	Słoma
Zawartość pierwiastka:						
C	%	50,0	49,4	50,5	49,6	46,0
H	%	6,05	6,3	6,0	6,4	5,6
O	%	43,95	44,3	43,5	44,0	43,4
Wartość opałowia	MJ/kg	18,3	18,7	19,1	18,6	13,4-15,9

Typowa biomasa charakteryzuje się niską (w g/GJ) zawartością siarki. Stąd emisje SO₂, podczas współspalania biomasy, są również niższe, w bezpośredniej proporcji do ilości netto energii doprowadzonej w biomacie.

Biomasa i inne paliwa alternatywne mogą być współspalane z paliwami tradycyjnymi, tj. węglem i torfem. Koszty konstrukcji układu kotła opalanego wyłącznie biomasa zwiększają się o ok. 750 EURO na 1 kW wydajności cieplnej. Zaś modernizacja i przystosowanie istniejących systemów kotłowych do spalania biomasy sięga 150 EURO na 1 kW energii cieplnej biomasy.

2.4. Przygotowanie surowca – paliwa alternatywnego

Przed wprowadzeniem do kotła biopaliwa i odpady powinny być odpowiednio przygotowane, (cięte, kruszone, mielone lub prasowane), zależnie od rodzaju paliwa i warunków oraz technologii obróbki spalin za kotłem. Są to operacje kosztowne, zatem wyposażenie linii technologicznej przygotowania paliwa alternatywnego może stanowić znaczną pozycję w wydatkach inwestycyjnych i kosztach eksploatacyjnych, obciążających budżet projektu. Biomasa może być sprasowywana do postaci cylindrycznego granulatu (peletów), łatwego do transportowania ze względu na formę i podwyższoną gęstość. Wykorzystując istniejące młyny węglowe oraz system nawęglania można mieć pelety z węglem, a następnie wprowadzać ich mieszaninę bezpośrednio do kotła poprzez istniejące palniki. Jest to zwykle najmniej kosztowna alternatywa, ale limituje udział biomasy lub odpadów we współspalaniu

do maksymalnie 5 do 10% energii wprowadzanej do kotła, często ze względu na ograniczenia narzucane przez istniejące młyny.

W innych przypadkach celowe jest podawanie i mielenie biomasy w oddzielnych urządzeniach. Dla zmielenia biopaliwa można zainstalować nowy młyn, a zmielone w nim biopaliwo mieszać z węglem lub podać bezpośrednio do kotła poprzez specjalne, osobne palniki na biomasę. Firma ALSTOM, w swojej placówce badawczo-rozwojowej, wykonała wiele testów mielenia różnych rodzajów biomasy, w tym słomy i peletów z drewna, w celu określenia niezbędnych środków do odpowiedniego przygotowania tych paliw, dla wielu ich użytkowników.

Ponieważ zupełnie inna jest twardość węgla niż z biomasy i innych materiałów stosowanych jako paliwa alternatywne, zatem powinny być do tego celu stosowane także inne urządzenia rozdrabniające. Z reguły są to urządzenia tnące lub kruszące. W przypadku słomy lub miscanthusa zwykle jest to ziarno lub fragmenty o rozmiarach od poniżej 1 do 8 mm, o długości nawet do 20 mm. W urządzeniach kotłowych dużej mocy przy współspalaniu z węglem z powodzeniem stosowano słomę o długości 10 cm. Szlamy ściekowe są z reguły dostarczane do spalania w formie podsuszanej, ziarno rzędu 10 mm. Mogą one być skierowane do rozdrobnienia razem z węglem, dając ziarno o podobnych rozmiarach. Czasami duża zawartość substancji mineralnej w szlamie sprawia spore problemy [22].

Ilość energii zużywanej do mielenia, rozdrabniania biomasy jest głównie funkcją jej wilgotności i stopnia rozdrabniania a w niewielkim stopniu zależy od jej rodzaju. Aby zapewnić całkowite spalanie drewno powinno być rozdrobnione do ziarna o średnicy mniejszej nawet niż 1 mm. Drewno o dużej wilgotności rozdrabnia się słabo, dlatego powinno być wysuszone do wilgotności poniżej 8 %. Łatwiej jest rozdrobnić twarde drewno niż miękką słomę. Przy zastosowaniu tnących urządzeń rozdrabniających zużywa się od 0,5 do 2 % energii paliwa, podczas gdy zastosowanie np. urządzeń młotkowych pozwala obniżyć zużycie energii do 0,5 %. Jeżeli zawartość wilgoci w paliwie jest na poziomie 10-30 %, tj. przeciętny poziom przy zbiorach biomasy wówczas zużycie energii na rozdrabnianie gwałtownie się zwiększa. Przy zawartości wilgoci 30 % i rozdrobnieniu biomasy do rozmiaru poniżej 0,05 mm zużycie energii zwiększa się do wartości 8 % wartości kalorycznej paliwa.

Dostępne dane wskazują także, iż współspalanie z węglem korzystnie wpływa na spalanie biomasy i pozwala na zastosowanie mniejszego jej rozdrabniania. Znacznie gorsze efekty spalania biomasy niż we współspalaniu z węglem uzyskuje się, gdy biomasa spalana jest samodzielnie lub z gazem.

Z kompletnością spalania paliwa związana jest emisja tlenu węgla. Nie stwierdzono wpływu dodatku biomasy na zwiększenie emisji tlenu węgla o ile jest ona dokładnie

rozdrobiona. W trakcie spalania pyłu węglowego zawartość tlenu węgla w spalinach osiąga wartość 50 mg/m^3 i nie zwiększa się przy zwiększeniu zawartości biomasy w paliwie aż do 50 % wartości opałowej paliwa. Przy spalaniu samej biomasy obserwowano zwiększenie zawartości tlenu węgla w spalinach do 75 mg/m^3 .

Sposób wytwarzania stałego paliwa dla pieców obrotowych polega na tym, że naturalne lub wstępnie wysegregowane w miejscu powstania odpady komunalne, poddaje się odżelazieniu (usunięcie elementów z żelaza i stali) i usunięciu innych twardych elementów, nadwymiarowych w stosunku do zastosowanych przelotów na urządzeniach transportujących albo dozujących. Wartość opałowa odpadów komunalnych po wstępnym przygotowaniu wynosi od $7,0 \text{ MJ/kg}$ do $10,0 \text{ MJ/kg}$ przy wilgotności rzędu 18 do 30% i zawartości substancji mineralnej w przedziale 6 do 12% wag. Na pozostającą w ruchu warstwę tych odpadów nakłada się warstwę stałego odpadu przemysłowego a następnie podaje się nośnik CaO w postaci mielonego wapna, wapienia lub pyłów z elektrofiltrów. Mieszanie homogenizuje się i rozdrabnia. CaO dodawane jest w celu powstrzymania procesów gnilno - fermentacyjnych w odpadach komunalnych.

Stosunek masowy warstwy odpadów komunalnych w stosunku do warstwy odpadów przemysłowych dobiera się według zadanej wartości opałowej ich mieszaniny. Dla korzystnego przedziału wartości opałowej paliwa zastępczego od 13 MJ/kg do 18 MJ/kg udział odpadów komunalnych wynosi od 30 do 75% wag., a odpadów przemysłowych odpowiednio od 25 do 70% wag.

Ciężar nasypowy paliwa alternatywnego zwykle wynosi od 480 kg/m^3 do około 800 kg/m^3 . Paliwo w formie granulowanej (ziarna) jest łatwo transportowalne i łatwe do dozowania. Wytworzone kompozycje paliwa zastępczego o wartości opałowej w przedziale od 13 do 18 MJ/kg przy zawartości substancji palnej nie mniejszej niż 60%, substancji mineralnej nie większej niż 2% mogą zastąpić od 12% do 15% pyłu węglowego, a przy wartości opałowej około 18 MJ/kg do - 25% ilości pyłu węglowego.

Paliwa ze śmieci tzw. paliwa RDF powinny być specjalnie przygotowane, aby mogły być w miarę jednorodne i aby mogły spełniać określone normy lub inne wymagania. Podstawowym parametrem jest wartość opałowa, która według opracowań włoskich nie powinna być niższa niż $4\ 000 \text{ kcal/kg}$, czyli około 17 MJ/kg . Z tego punktu widzenia istotnego znaczenia nabiera selekcja śmieci, ich rozdrabnianie, mieszanie oraz korekta wartości opałowej w przypadku nie spełniania minimalnych wymogów kaloryczności [26]. W 2002 r. w Unii Europejskiej tylko 21,5 % całkowitej masy odpadów było spalane, a 11% poddane recyklingowi. W Danii aż 53 % odpadów jest spalane, we Francji 49 zaś w USA tylko 17 % (w 1998 r.) [27] a we Włoszech tylko 6,6 % odpadów jest spalane w

piecach. Najbliższe cele do osiągnięcia to 35 % spalanych odpadów z odzyskiem energii. Większość z rozwiniętych państw europejskich opracowuje normy lub minimalne wymagania dla paliw z odpadów. I tak np. we Włoszech obowiązują standardy podane w poniższej Tabeli 3. Ale nie są one przestrzegane, ponieważ tylko 4 % paliw RDF spełnia te wymagania. Nowe przepisy włoskie pozwalają na dodawanie aż do 50 % mas. wysokokalorycznych odpadów z tworzyw i gumy do palnej części odpadów miejskich aby możliwe było uzyskanie granicznej wartości opałowej rzędu 3 600 kcal/kg (ok. 15 MJ/kg). Bardzo wygodne jest dodawanie do odpadów miejskich ścieru z opon i to pomimo zawartości nich sporej ilości siarki.

Aby uzyskać paliwo ze śmieci konieczne jest sekwencyjne zastosowanie kilku, zwykle sześciu do ośmiu, operacji jednostkowych takich jak przesiewanie, zmniejszanie rozmiarów, rozdrabnianie, klasyfikacja, separacja, suszenie i zagęszczanie. Ilość możliwych kombinacji kolejności operacji jest dość duża a także istnieją tu określone reguły [28]. Jest oczywiste, że pierwszym etapem przetwarzania odpadów do paliw powinna selekcja lub odsiew na sitach, ręczne sortowanie, separacja magnetyczna lub klasyfikacja powietrzna.

Tabela 3. Wybrane wymagania jakościowe paliw z odpadów (RDF) we Włoszech

Wymagania	Wymiar	Wartość
Minimalna kaloryczność,	kcal/kg	3 584
Maksymalna wilgotność,	% mas.	25
Maksymalna zawartość popiołu w stanie suchym,	% mas.	20
Maksymalna zawartość chloru,	% mas.	0,9
Maksymalna zawartość siarki,	% mas.	0,6
Maksymalna zawartość ołowiu w stanie suchym,	ppm	200
Maksymalna zawartość chromu w stanie suchym,	ppm	100
Maksymalna zawartość miedzi (rozpuszczalnej) w stanie suchym,	ppm	300
Maksymalna zawartość manganu w stanie suchym,	ppm	400

Sita i przesiewanie to operacja, która w ciągu technologicznym może być powtórzona, np. po rozdrabniaczu i po młynie. Obok rozdrabniacza w ciągu technologicznym może być też

zainstalowany młyn, ponieważ funkcje ich są całkiem różne. Bez wstępnego rozdrabniacza efektywność pracy młyna będzie znacznie niższa a zużyta ilość energii większa. Młyn powinien być z reguły poprzedzony separatorem magnetycznym lub powietrznym w celu usunięcia zbędnych twardych elementów, zapobieżenia nadmiernemu zużyciu na skutek obecności kawałków metali. Metale, kawałki szkła i kamienie powinny być usunięte na wstępie przed rozdrabnianiem. Segregacja śmieci to typ działalności gospodarczej, która dopiero się rozwija i dlatego ciągi technologiczne przygotowania paliw z opadów często korzystają z maszyn i urządzeń innych działów gospodarki, np. przemysłu przetwarzania minerałów.

Analiza kosztów przygotowania paliw ze śmieci wyraźnie wskazuje na najbardziej kosztochłonne operacje:

- ręczna segregacja, duży koszt pracy,
- mielenie na młynach młotkowych,
- suszenie – zużycie paliwa,

Ze względu na koszt i higienę należy unikać zatrudnienia robotników i segregacji ręcznej, chociaż czasami jest to nie do uniknięcia. Należy dążyć do stosowania bardziej skomplikowanych i kosztownych w instalacji, ale efektywniejszych maszyn sortowniczych.

Według klasyfikacji ASTM (USA) mamy do czynienia z siedmioma typami paliw określanych jako RDF [29].

- RDF-1 to śmieci miejskie jako paliwo bez elementów wielkorozmiarowych,
- RDF-2 to śmieci miejskie rozdrobnione z elementami z żelaza lub bez nich,
- RDF-3 to rozdrobnione paliwo ze śmieci tak, że 95 % mas. przechodzi przez oczko kwadratowe o boku 2 cale,
- RDF-4, to palna frakcja odpadów rozdrobniona do pyłu, 95 % mas przechodzi przez sito 10 mesh (znane także jako RDF-pył),
- RDF-5 to palna frakcja odpadów rozdrobniona i zagęszczona do gęstości 600 kg/m^3 , w formie wytłoczek, żużla, brykietów, itp., znana jako zagęszczona RDF,
- RDF-6 to paliwo płynne,
- RDF-7 to paliwo gazowe.

Pod kategoria RDF-2 to paliwa pokruszone i przeznaczone do separacji tak, że 95 % przechodzi przez sito o boku oczka 6 cali i zagęszczone do 300 kg/m^3 . Możliwy jest także inny podział, np. W Wielkiej Brytanii istnieją trzy grupy paliw z odpadów, c-RDF, d-RDF oraz f-RDF. Produkcja każdego typu paliwa wymaga specyficznego typu urządzeń, co rzutuje na koszty produkcji. Uzyskanie z odpadów dobrej jakości paliwa RDF-4 to według szacunków włoskich koszt ok. 17 EURO za tonę. Dla celów transportowych i magazynowych

spore znaczenie ma zagęszczenie odpadów, w zależności od potrzeb do 300-400 kg/m³ lub nawet 700 kg/m³ (wytłoczki). W zależności od typu linii technologicznej koszt tony zagęszczonych odpadów palnych wynosi od 6 do 12 EURO. W przypadku zastosowania do przygotowania paliwa tylko dwu operacji, rozdrobnienia przy pomocy „szredera” i sita to z kolei koszt 1 EURO (RDF-2). Niewielkie zwiększenie kosztów (o 0,1 -0,2 EURO), powoduje wprowadzenie do linii separacji magnetycznej w celu usunięcia elementów z żelaza. Uzyskuje się wtedy jednakże ziarno paliwa o rozmiarach do 15 cm.

Oddzielny problem, z jakim mamy do czynienia w przypadku paliw alternatywnych to ich niska gęstość nasypowa oraz związane z tym koszty transportu. Ogólnie rzecz biorąc obowiązuje zasada, że im lepiej segreguje się odpady tym wyższa jest wartość energetyczna otrzymanego paliwa, ale oczywiście uzyskuje się również mniejszą masę paliwa. Z kolei uzyskanie paliw o większej kaloryczności wiąże się z zwiększonymi kosztami ich wytworzenia.

W odróżnieniu od paliw kopalnych biomasa i paliwa z odpadów charakteryzują się niższą gęstością nasypową. Stąd wywodzi się wspomniany powyżej problem zagęszczania tych paliw. Z jednej, zatem strony, mają one niższą wartość opałową niż węgiel kamienny czy brunatny, poniżej 20 MJ/kg w przeliczeniu na suchą masę. Biomasa ponadto zawiera spore ilości wilgoci, 40 do 50 % mas., co powoduje, że w rzeczywistości wartość opałowa biomasy wynosi poniżej 10 MJ/kg. W światowej gospodarce mamy do czynienia z setkami rodzajów biomasy, zarówno drewna, traw czy zbóż. Bardziej jednorodna jest biomasa z drewna niż bardzo zróżnicowana biomasa z traw czy zbóż. Materiały te są bardzo zróżnicowane biorąc pod uwagę kaloryczność jednostki objętości, co wynika z różnic z masy jednostki objętości, od 1,1-1,5 m³ na tonę węgla poprzez 1,8 m³ na tonę brykietów drewnianych, 4-5 m³ na tonę zrębków drewnianych aż do 25-50 m³ na tonę traw i słomy. Zagęszczanie takiego paliwa pozwala na przykład doprowadzić do wartości poniżej 2 m³/tonę. Niska gęstość jednostkowa powoduje, że konieczne jest stosowanie specjalnych środków do transportu i podawania paliwa [29].

W przypadku upraw dla celów energetycznych warto zastanowić się jak duża powierzchnia jest potrzebna dla zaspokojenia naszych potrzeb. Obecnie uzyskuje się około 1-13 ton suchej masy z 1 hektara, uznaje się za możliwe uzyskanie do 22 ton z hektara. Według obliczeń badaczy z USA dla rocznej produkcji energii z mocą 1 MW potrzebne są zbiory ze 174 ha [29]. Nie jest konieczne w tym celu tworzenie jakiejś wielkiej plantacji, ale zespołu plantatorów na powierzchni o promieniu około 40 km. Może to zapewnić zasilanie elektrowni o mocy 150 MW. Według tych samych obliczeń okrąg o promieniu 40 km to około 5 076 km² z tego 259 km² powinno być przeznaczone na zbiory energetyczne. Ci sami

Autorzy uważają, że transport paliwa ekonomicznie uzasadniony to około 120 km od miejsca przeznaczenia.

2.5. Przebieg spalania paliw alternatywnych

Jak wcześniej wspomniano większość rodzajów biomasy, w porównaniu do typowych węgli, charakteryzuje się wysoką zawartością wilgoci, a zatem konieczne jest jej odwodnienie i/lub osuszenie dla ekonomicznego użycia. Krańcowym przykładem mogą być osady ściekowe, których wartość opałowa przy wilgoci całkowitej w stanie roboczym na poziomie 85%, wynosi jedynie 0,3 MJ/kg.

Oprócz różnic w wartościach opałowych, mogą pojawić się również różnice związane z typowo niską gęstością nasypową biomasy. Dla uzyskania tego samego strumienia energii w paliwie, może to przykładowo skutkować koniecznością magazynowania i dostarczania mokrego drewna w ilości do sześciu razy większej od węgla. O ile nie jest to problem dla systemów przeznaczonych specjalnie do podawania biomasy, to w przypadku konieczności zaadoptowania istniejącego składowiska i systemu podawania paliwa przy zakładanych, stosunkowo wysokich udziałach biomasy we współspalaniu, może to stanowić znaczne utrudnienie.

Podczas projektowania kotłów opalanych węglem, czynnikiem determinującym wymiary komory paleniskowej i konfigurację palników są typowe parametry węgla. Podczas współspalania biomasy, to uzupełniające paliwo będzie zmielone do rozmiarów zapewniających podobną do węgla charakterystykę spalania i całkowite wypalenie. Biomasa o mniejszych rozmiarach i wyższej reaktywności jest bardziej odpowiednia do spalania w zawieszeniu, w dużych kotłach na pył węglowy, natomiast ta o większych rozmiarach, a więc niższej reaktywności w kotłach fluidalnych (CFB) lub rusztowych. Typowe kotły pyłowe zasilane są pyłem o wymiarze średnio rzędu 50 do 60 mikronów lub mniejszym, z czasem pobytu w strefie spalania rzędu 1 do 2 s. Kotły ze złożem fluidalnym zasilane są z kolei paliwem o wymiarach rzędu od kilkuset mikronów do 10 mm z minimalnym czasem pobytu w zakresie od 5 do 6 s.

Kotły rusztowe mogą być zasilane materiałem o wymiarach do 100 mm, z czasem pobytu od kilku sekund dla małych cząstek, do kilku godzin dla materiału spalającego się na ruszcie. Znaczące odchylenia od tych przyjmowanych projektowo wymiarów mogą wpływać negatywnie na kwestie transportu i podawania paliwa, jak również na sprawność spalania i straty niedopału (jakość popiołu).

W przypadku odpadów z drewna i innych typów biomasy najbardziej typowym problemem podczas spalania jest duże unoszenie zwęglonych cząstek (nie spalonych części palnych), wynikający z ich relatywnie niskiej gęstości i typowo wysokiego współczynnika

oporu [22]. Wysoki współczynnik oporu wynikający z niskich współczynników kształtu skutkuje unoszeniem większych cząstek drewna do stref spalania z relatywnie niskimi prędkościami przepływu spalin, z omijaniem stref wysokich temperatur. Brak recyrkulacji paliwa, podobny do obserwowanego w kotłach CFB, może skutkować wysokim niedopałem i niską sprawnością spalania biomasy. Problem ten jest poważniejszy podczas spalania w kotłach pyłowych, gdzie mamy do czynienia z wyższymi niż w kotłach CFB, czy rusztowych, prędkościami pionowymi, co prowadzi do porywania większych, wolniej palących się cząstek paliwa.

Zawartość popiołu w biopaliwach jest normalnie znacznie niższa niż w węglach, dlatego też specjalną uwagę należy poświęcić niektórym związkom w nim zawartym – takim jak sód, potas czy innym alkaliom, zawartości chloru i siarki oraz kwarcu, który w połączeniu z popiołem z węgla może powodować zwiększone zużłowanie i szlakowanie, korozję i erozję [17]. Zwiększone zużłowanie i szlakowanie powiązane jest typowo ze stosunkowo wysoką zawartością alkaliów (Na i K) w pewnych biopaliwach. Wysoka zawartość alkaliów obniża temperatury topnienia popiołu zwiększając ryzyko zużłowania i szlakowania.

Zależnie od składu paliwa, współspalanie biomasy może spowodować wzrost szybkości korozji zarówno wysoko- jak i niskotemperaturowej [18]. Zwiększona prędkość korozji wysokotemperaturowej ($>500^{\circ}\text{C}$) może pojawić się podczas tworzenia się depozytów w postaci stopionych siarczanów alkaliczno - żelazowych i/lub stopionych chlorków alkalicznych, co cechuje biopaliwa ze stosunkowo wysoką zawartością alkaliów i chloru. Zwiększona prędkość korozji niskotemperaturowej ($>150^{\circ}\text{C}$) związana jest głównie ze zwiększoną kondensacją i formowaniem się kwasu solnego (HCl) przy spalaniu biomasy z wysoką zawartością chloru, ale może być również spowodowana zwiększonym formowaniem się i kondensacją kwasu siarkowego (H_2SO_4) przy biomasie relatywnie wysoko zasiarczonej [6]. Dlatego, zależnie od udziału we współspalaniu, biomasa z wysoką zawartością alkaliów i/lub chloru np. nawóz kurzy, osady ściekowe, trawa, słoma, jak również odpady komunalne, które zwykle zawierają dużo chlorków, może powodować spore problemy korozyjne.

Zwiększone szybkości erozji przy spalaniu biomasy związane są najczęściej z relatywnie zwiększoną lub zmienną, w stosunku do paliwa pierwotnego, kompozycją popiołu biomasy. Paliwa z podwyższoną zawartością popiołu, takie jak nawóz kurzy, czy osady ściekowe mogą powodować problemy erozyjne. Jednakże, nawet paliwa z nominalnie niską zawartością popiołu, takie jak drewno i jego odpady oraz inne pozostałości rolnicze, mogą zawierać duże ilości dodatkowego popiołu w związku z zanieczyszczeniem w procesach ich zbierania i przeróbki. Ilość tego niezwiązanego, obcego popiołu może być

znaczna, również w sensie jego składu tj. wysokiej zawartości kwarcu, który jak wykazano zwiększa potencjał erozyjny danego paliwa [22].

Współspalanie biomasy może wpływać na stan urządzeń zainstalowanych na wylocie z kotła węglowego, szczególnie elektrofiltrów i instalacji do redukcji katalitycznej (SCR). Biomasa i paliwa biopochodne mogą zawierać duże ilości związków szkodliwych dla katalizatorów, takich jak potas i arsen, które mogą obniżyć skuteczność katalizatora nawet o 25% w ciągu roku. Z kolei zmiana składu popiołu może zmniejszyć efektywność odpylania w elektrofiltrze. Dużym problemem jest także fakt utraty możliwości dalszej utylizacji popiołu, w przypadku zwiększonej zawartości w nim części palnych.

2.6. Emisja tlenków azotu

Zawartość azotu w paliwie jest zmienna, najwyższa w węglu kamiennym, do 1 % mas., zaś najniższa w niektórych gatunkach drewna, np. buku, około 0,1 %, średnia w słomie, 0,5 % mas. Ze względu na biologiczne pochodzenie zawartość azotu w szlamie sięga ponad 3 % mas. Azot z biomasy w pierwszym stopniu tworzy w trakcie spalania amoniak, podczas gdy azot z węgla w pierwszym stopniu tworzy cyjanowodór. Może on redukować powstające tlenki azotu. Przy jednostopniowym wprowadzaniu powietrza do paliwa z reguły dodatek biomasy do pyłu węglowego powoduje zmniejszenie stężenia NO_x w funkcji jej zawartości w paliwie. Jest to spowodowane przypuszczalnie opóźnieniem spalania na skutek dodania biomasy do paliwa, zwiększenie koncentracji tlenu w centrum płomienia a także odsunięcie maksimum temperatury od centrum i niewielkie jej obniżenie. Niewielkie różnice w zawartości azotu w poszczególnych gatunkach biomasy nie mają większego wpływu na zawartość tlenków azotu w spalinach. Tylko dodatek samego szlamu do paliwa węglowego powoduje zwiększenie emisji tlenków azotu.

Jeżeli wydłuży się czas pobytu paliwa w strefie płomienia z 0,9 do 2,5 s. to nawet gruba biomasa zostaje spalona w pierwszej strefie, co powoduje wyczerpanie tlenu oraz utworzenie warunków redukcyjnych i uzyskanie niższej emisji tlenków azotu przy spalaniu węgla z biomasa niż przy spalaniu samego węgla. Niższą emisję tlenków azotu osiąga się zwłaszcza przy zastosowaniu odpowiednio dozowanego nadmiaru powietrza. Przy zastosowaniu dwustopniowego wprowadzania powietrza do palnika i stosunku powietrza do paliwa w pierwszej strefie rzędu 0,7-0,8 stężenie tlenków azotu osiąga wartość około 300 ppm przy spalaniu węgla i 25 % mas. biomasy, podczas gdy przy stosunku powietrza do paliwa wynoszącym 1,2 stężenie tlenków azotu może uzyskać wówczas wartość 1400 ppm. W przypadku węgla pierwsza zawartość tlenków azotu to 600 ppm zaś druga ponad 2000 ppm. Wynika z tego wniosek, że dla uzyskania efektywnego zmniejszenia emisji tlenków azotu przy zastosowaniu biomasy i stopniowanego wprowadzaniu powietrza do

palnika celowe jest dokładne rozdrabnianie biomasy i zastosowanie odpowiednich czasów pobytu w strefie płomienia lub po prostu zastosowanie dłuższego czasu pobytu w strefie reakcji.

Jaki jest wpływ typu biomasy na emisję tlenków azotu?. Nie ma większego wpływu rodzaj dodawanej biomasy np. buk, słoma czy miscanthus, wyraźny wpływ na emisję ma tylko stopień jej rozdrobnienia. Lepsze rozdrobnienie, mniejsze ziarno sprzyja zmniejszeniu emisji tlenków azotu. Przy zastosowaniu stopniowanego wprowadzania powietrza i wydłużonego czasu pobytu w strefie płomienia widoczny jest pozytywny wpływ na emisję tlenków azotu nawet przy spalaniu biomasy. Przy stopniowanym wprowadzaniu powietrza i niskim stosunku powietrza do paliwa od 0,6 do 0,8 w pierwszym stopniu, a więc w warunkach redukcyjnych w pierwszej strefie spalania widoczna jest znacznie mniejsza emisja tlenków azotu, około 600 ppm, niż przy typowym nadmiarze powietrza do paliwa, tj. 1,1 -1,2.

Przyczyną dużej emisji tlenków azotu przy spalaniu szlamów nie jest duża zawartość azotu. Przepuszczalnie jest to rezultat zawartości sporej ilości popiołu w szlamie i dokładnego jego rozdrobnienia, co powoduje podwyższenie temperatury spalania mieszanek węgla ze szlamem i na skutek tego zwiększenie emisji tlenków azotu. Badania wykonane w reaktorze grzany elektrycznie wykazały duży wpływ temperatury na emisję tlenków azotu w spalinach [23]. Obecność RDF lub PDF w paliwie kotłowym nie wpływa w istotny sposób na zwiększenie emisji tlenków azotu w spalinach.

Przy niedomiarze tlenu w strefie spalania układu w pierwszym stopniu dwu stopniowego dozowania powietrza azot zawarty w paliwie jest emitowany jako amoniak (biomasa) lub cyjanowodór (węgiel). Są to znane reduktory, które powodują znaczne ograniczenie emisji tlenków azotu. Sprzyjają temu przed wszystkim redukcyjne warunki w strefie spalania.

2.7. Metale w paliwach alternatywnych a ich emisja w spalinach i popiołach

Dzięki skomplikowanym i czasami kosztownym zabiegom paliwa RDF są dużo lepszym paliwem niż śmieci miejskie wyrzucane na wysypisko. Zawierają one jednak wciąż związki chlorowcopochodne, głównie tworzywa pochodne polichloroku winylu i różne metale, w tym ciężkie oraz siarkę.

W piecach rusztowych temperatura sięga ponad 1000 °C zaś w piecach ze złożem pyłowym 1300- 1600 °C. Zachowanie metali w obydwu typach pieców jest podobne. Według Kleina [31] pierwiastki występujące w spalanych odpadach można podzielić na trzy klasy: Do klasy I należą Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, La, Mg, Mn, Si, Ta, Ti. Pierwiastki te gromadzą się w żużlu i nie są lotne w trakcie spalania.

Pierwiastki klasy II takie jak As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se i Zn koncentrują się w popiołach lotnych. Są lotne w trakcie spalania i kondensują się na powierzchni małych cząsteczek. Pierwiastki trzeciej klasy: Hg, Cl i Br pozostają całkowicie w fazie gazowej.

Metale takie jak Cr, Cs, Na, Ni, U i V należą do pierwszej i do drugiej grupy. Skuteczność separatora elektrostatycznego jest większa w stosunku do pierwiastków klasy I niż II. Minimum skuteczności separatora elektrostatycznego zaobserwowano dla drobin o rozmiarach pomiędzy 0,1 a 0,5 μm , chociaż niezbyt dużą skuteczność separacji stwierdzono także dla drobin o ziarnie $< 0,05 \mu\text{m}$. Skuteczność separacji elektrostatycznej jest także funkcją oporności popiołu, temperatury gazów spalinowych, wilgotności i rozmiaru cząstek.

Według Greenberga [32] duży wpływ na lotność pierwiastków, metali ciężkich ma obecność chlorowodoru w gazach spalinowych. Duże stężenie HCl umożliwia tworzenie chlorków ołowiu, antymonu, kadmu, cynku, i niklu o temperaturze wrzenia poniżej 1000 °C. Liczne badania wykazały, że od tych reguł istnieją liczne odstępstwa. Na przykład rtęć i jej związki są lotne już w temperaturach rzędu 140 °C. Frandesn i in.[33] wykazali, że kadm w zakresie temperatur 577-877 °C, zaś rtęć, kobalt w zakresie temperatur 107-427 °C, a także nikiel i ołów mogą tworzyć gazowe dwuwartościowe chlorki już w tak niskich temperaturach spalania. Ponieważ ołów, cynk, miedź i srebro mają wysoką prężność par i termodynamicznie większą skłonność do tworzenia chlorków niż tlenków, transportowane są one do strumieni spalin jako chlorki, gdzie kondensują na powierzchni małych drobin popiołu. Jeżeli forma tlenkowa pierwiastka jest bardziej stabilna niż chlorkowa to wtedy pierwiastek jest transportowany tylko mechanicznie jako pył i osadza się na powierzchni popiołu.

Temperatury w kotłach ze złożem fluidalnym (750-900 °C) są niższe niż w piecach spalania odpadów miejskich czy kotłach ze złożem pyłowym. Niższa temperatura teoretycznie powinna obniżyć emisję, ale z kolei dłuższy czas pobytu w strefie spalania z kolei może zwiększyć stopień lotności związków. Obliczenia termodynamiczne wykazały, że w złożu fluidalnym kadm, rtęć i ołów odparowują całkowicie zaś cyna częściowo [34]. W swoich badaniach Clark wykazał, że dodatek wapna jako czynnika odsiarczającego do paliwa zwiększa emisję niektórych metali, arsenu, kobaltu, chromu, miedzi, niklu oraz ołowiu, wanadu, cynku i kadmu. Zjawisko to wyjaśnił znacznie większą ilością pyłów emitowanych podczas spalania z odsiarczaniem niż bez odsiarczania. Na pyłach właśnie osadzają się metale.

Dane te dotyczą emisji uzyskiwanej przy spalaniu paliw konwencjonalnych. Opracowania dotyczące emisji przy spalaniu odpadów, śmieci, RDF czy tzw. paliw alternatywnych nie są zbyt liczne a dostępne publikacje koncentrują się głównie na emisji metali na lotnych popiołach. Według badaczy fińskich [30] emisja przy spalaniu paliw alternatywnych, RDF czy PDF w ilości do 20 % mas. w paliwie takim jak węgiel czy torf lub

ich mieszanki, nie różni się niczym szczególnym od emisji przy spalaniu paliw pierwotnych bez dodatków, poza nieco zwiększoną emisją chromu, niklu, ołowiu i cynku. Niektóre paliwa RDF czy PDF zawierały więcej metali ciężkich niż paliwa kopalne, ale do 20 % zawartości paliw alternatywnych w paliwie wprowadzanym do kotła nie stwierdzono korelacji pomiędzy zawartością w metali w paliwie a ich emisją w spalinach. Przy 20 % zawartości paliw alternatywnych w paliwie kotłowym zwiększa się głównie zawartość chromu, ołowiu i cynku oraz chloru, ale są to wartości po kilkadziesiąt ppm a tylko zawartość chloru zwiększyła się o 0,1-0,15% mas

W bardzo istotny sposób zmieniał się natomiast skład lotnych popiołów. Zawartość wszystkich badanych pierwiastków w lotnych popiołach zwiększyła się. Trudno jest znaleźć jakąkolwiek korelację pomiędzy zawartością metali w paliwie i popiele. Część metali w paliwie nie jest w formie związków lub uchwytanych składników, ale w formie puszek, kabli, drutów, folii itp., które w trakcie spalania mogą stać się składnikami popiołów, w tym lotnych. W przypadku wszystkich paliw i prawie wszystkich metali widać zwiększanie ich zawartości w popiele w miarę zwiększania udziału paliw alternatywnych w paliwach kotłowych. Wyraźnie też widać, że dodatek wapna nie ma specjalnie wpływu na akumulację metalu na cząstkach popiołów lotnych. W przypadku właściwej pracy separatora elektrostatycznego popioły lotne powinny być zatrzymane. Autorzy opracowania stwierdzili także, iż metale osadzone w popiele w bardzo małym stopniu są wymywane i wobec tego mogą z powodzeniem być składowane wg testu EPA-TCLP, (U.S. EPA). Bliższe badania wykazały, że obok metali popioły lotne zawierają także dioksyny i furany w ilości 0,01 – 0,77 ng/g I-TEQ [19].

2.8. Perspektywy zastosowania odpadów miejskich i biomasy do generacji energii

Według Departamentu Energii w 2010 roku USA produkcja energii uzyskanej tą drogą osiągnie 22 000 MW. Bardziej optymistyczne prognozy mówią nawet o 55 000 MW [29]. W przypadku zastosowania bardziej efektywnej metody wytwarzania energii [35], poprzez gazyfikację biomasy i odpadów oraz zastosowanie otrzymanego gazu do produkcji prądu i energii może to być nawet 70 000 MW. Obok zastosowania licznych bodźców sprzyjających produkcji i stosowaniu paliw alternatywnych, w niektórych krajach takich jak USA i kraje Unii Europejskiej, warto pamiętać, że wykorzystanie paliw alternatywnych to:

- mniejsza emisja dwutlenku węgla i ochrona klimatu,
- rewitalizacja ubogich terenów wiejskich i zmniejszenie bezrobocia,
- zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego kraju,
- zmniejszenie ilości kwaśnych deszczów na skutek mniejszej emisji siarki do atmosfery,

- poprawa efektywności wykorzystania odpadów zarówno z biomasy jak i odpadów przemysłowych do produkcji energii.

Akty prawne U.S. Environmental Protection Agency przewidują wspomaganie produkcji energii z biomasy licznymi ulgami podatkowymi lub dopłatami np. 1,5 centa za kWh energii wyprodukowaną z biomasy. W 1996 roku zatrudnienie przy produkcji biomasy dla celów energetycznych osiągnęło wartość 60 tys. stanowisk pracy zaś przewidywana wartość w 2010 roku to do 300 000 stanowisk pracy [29].

III. Potencjał odpadów palnych regionu dolnośląskiego

Stały i dość szybki w ostatnich latach wzrost gospodarczy i zwiększające się dzięki temu ogólne spożycie powodują znaczący przyrost ilości powstających odpadów, zarówno przemysłowych jak i komunalnych. Odpady w całej swej masie pojawiają się w sensie fizycznym u ich wytwórców, lecz niekoniecznie są widoczne w różnego rodzaju statystykach. Można z całą pewnością stwierdzić, że znakomita część odpadów, zwłaszcza palnych jest spalana, podlega recyklingowi lub jest deponowana. Dla naszych celów autorzy opracowania skorzystali z bazy danych dotyczących ilości produkowanych odpadów utworzonej w Urzędzie Marszałkowskim Województwa Dolnośląskiego.

Zestawienie nasze pokazuje przekrój statystycznie ujętej ilości odpadów palnych z uwzględnieniem ich rodzaju według terminologii przyjętej w Ustawie o odpadach z dnia 27.04.2001 wraz z późniejszymi zmianami. Przedstawione poniżej zestawienie ukazuje ilości odpadów z lat 2003 -2005.

Zsumowanie rodzajowo tożsamyh odpadów pod ogólnymi nazwami np. tworzywa, guma itp. pozwala w sposób bezpośredni wyciągnąć ogólne wnioski, których dostarcza statystyka.

Analizując poszczególne grupy można stwierdzić, co następuje:

1. Występuje ogólna tendencja wzrostu ilości wszystkich odpadów;
2. Obserwuje się znaczny wzrost ilości odpadów palnych zaliczanych do rodzaju tekstylia, drewno, celuloza, mieszaniny odpadów;
3. Obserwuje się stabilizację ilości wytwarzanych odpadów zaliczanych do rodzaju: guma i tworzywa sztuczne. Przedstawione liczby mogłyby sugerować, że w obydwu ostatnich rodzajach odpadów tj. tworzywa sztuczne i guma nie występuje wzrost ich ilości. Należy to interpretować jako efekt następujących zjawisk:
 - zarówno tworzywa sztuczne jak i guma mogą być w prosty sposób - przy zastosowaniu odpowiednich technik w organizacji pracy i produkcji- zagospodarowywane na miejscu, u wytwórcy odpadów i w związku z tym, nie opuszczają one jego terenu z „etykietką” – ODPAD.

- na skutek rozwoju sektora produkcji materiałów powstał szereg wyrobów, które są konglomeratami materiałowymi i w związku z tym mogą i są przypisywane do innych- „wygodnych” z powodów procedur postępowania z odpadami aczkolwiek zgodnych z prawem- grup klasyfikacyjnych.
4. Analizując liczby przedstawione w Tabelach można zauważyć bardzo wysoki wzrost ilości materiałów opakowaniowych w szczególności z papieru i tektury oraz z tworzyw sztucznych. Dowodzi to zwiększenia samego wolumenu produkcji jako takiej (materiały konsumpcyjne i produkcyjne) oraz wzrostu ilości towarów transportowanych (nie każdy towar można transportować bez opakowania).
 5. Bardzo szczególną pozycją jest odpad o kodzie 03 01 05 - trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i fornir oraz inne niż wymienione w 03 01 04. Wykazywane w poszczególnych latach ilości dowodzą, że odpady te wykorzystuje się w maksymalny sposób w produktach podstawowych.
 6. Mieszaniny odpadów palnych są grupą, która powstaje na skutek celowego działania czy to poprzez sortowanie czy też przygotowywanie (jako całość działań na odpadach) paliw stałych- alternatywnych – do spalania bądź współspalania w urządzeniach energetycznych.

Właściwe działania na odpadach, szczególnie w fazie ich powstawania (tj. wytwarzania w trakcie produkcji i pakowaniu/rozpakowywaniu towarów docelowych) są obszarem pozyskiwania cennych materiałów energetycznych, które można wykorzystać w procesach spalania.

Ilość dostępnych odpadów wykazanych w poszczególnych grupach (wykazanych statystycznie) i zsumowanych daje odpowiednio:

- 105 762,10 Mg w 2003 r.,
- 160 292,00 Mg w 2004 r.,
- 175 961,60 Mg w 2005 r.

Wielkości te obrazują dużą dynamikę wzrostu ilości odpadów palnych w latach 2003 - 2005. Widoczny jest prawie dwu i półkrotny wzrost ilości zarejestrowanych odpadów. Dane te, w połączeniu z wartościami opałowymi poszczególnych grup odpadów, pozwalają na obliczenie potencjalnego energetycznego „zysku” w przypadku wykorzystania odpadów jako paliwa.

3.1. Zestawienie ilości odpadów palnych zgrupowanych według kodów

W tabelach 4-13 zestawiono ilości odpadów palnych zarejestrowanych w latach w Urzędzie Marszałkowskim Województwa Dolnośląskiego w latach 2003-2005, grupując je według kodów. W Tabeli 14 zsumowano zarejestrowane ilości odpadów według asortymentu.

Tabela 4. Zestawienie odpadów, kod 02

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
02	Odpady z rolnictwa, sadownictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności			
02 01	Odpady z rolnictwa, sadownictwa, upraw hydroponicznych, leśnictwa, łowiectwa i rybołówstwa			
02 01 04	Odpady z tworzyw sztucznych (z wyłączeniem opakowań)	56,6	161,4	146,9
02 01 07	Odpady z gospodarki leśnej	572,2		
02 01 99	Inne nie wymienione odpady	0	10,0	17,0
02 03	Odpady z przygotowania, przetwórstwa produktów i używek spożywczych oraz odpady pochodzenia roślinnego, w tym odpady z owoców, warzyw, produktów zbożowych, olejów jadalnych, przetwórstwa tytoniu, drożdży i produkcji ekstraktów drożdżowych, przygotowania i fermentacji melasy (bez 02 07)			
02 03 82	Odpady tytoniowe			

Tabela 5. Zestawienie odpadów, kod 03

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
03	Odpady z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli, masy celulozowej, papieru i tektury			
03 01	Odpady z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli			
03 01 01	Odpady kory i korka	100,8	746,4	630,0
03 01 05	Trociny, wióry, ścinki, drewno, płyta wiórowa i fornir inne niż wymienione w 03 01 04	64695,4	89476,8	31261,2
03 01 81	Odpady z chemicznej przeróbki drewna inne niż wymienione w 03 01 80			
03 03	Odpady z produkcji oraz z przetwórstwa masy celulozowej, papieru i tektury			
03 03 01	Odpady z kory i drewna	206,4	4523,0	0
03 03 07	Mechanicznie wydzielone odrzuty z przeróbki makulatury i tektury	1845,7	5065,1	21,6

Tabela 6. Zestawienie odpadów, kod 04

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
04	Odpady z przemysłu skórzanego, futrzarskiego, i tekstylnego			
04 02	Odpady z przemysłu tekstylnego			
04 02 09	Odpady materiałów złożonych (np. tkaniny impregnowane, elastomery, plastomery)	52,2	281,3	360,2
04 02 15	Odpady z wykańczania inne niż wymienione w 04 02 14			
04 02 21	Odpady z nieprzetworzonych włókien tekstylnych	1283,2	1115,1	428,7

Tabela 7. Zestawienie odpadów, kod 07

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
07	Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii organicznej			
07 02	Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania tworzyw sztucznych oraz kauczuków i włókien syntetycznych			
07 02 13	Odpady tworzyw sztucznych	2766,4	5097,7	4260,9
07 02 80	Odpady z przemysłu gumowego i produkcji gumy	1699,6	1244,2	1653,6

Tabela 8. Zestawienie odpadów, kod 12

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
12	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych			
12 01	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych			
12 01 05	Odpady z toczenia i wygładzania tworzyw sztucznych	1813,9	2567,7	1015,1

Tabela 9. Zestawienie odpadów, kod 15

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
15	Odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nie ujęte w innych grupach			
15 01	Odpady opakowaniowe (z selektywnie gromadzonymi komunalnymi odpadami opakowaniowymi)			
15 01 01	Opakowania z papieru i tektury	11113,2	16559,0	91160,7
15 01 02	Opakowania z tworzyw sztucznych	2733,9	3839,7	10905,7
15 01 03	Opakowania z drewna	2427,0	2835,6	3774,0
15 01 05	Opakowania wielo materiałowe	114,6	64,6	75,3
15 01 06	Zmieszane odpady opakowaniowe	356,3	413,4	263,7
15 02	Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne			
15 02 03	Sorbenty, materiały filtracyjne, tkaniny do wycierania i ubrania ochronne inne niż wymienione w 15 02 02	796,4	782,1	260,9

Tabela 10. Zestawienie odpadów, kod 16

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
16	Odpady nie ujęte w innych grupach			
16 01	Zużyte lub nie nadające się do użytkowania pojazdy (włączając maszyny poza drogowe), odpady z demontażu, przeglądu i konserwacji pojazdów (z wyłączeniem grup 13 i 14 oraz podgrup 16 06 i 16 08)			
16 01 03	Zużyte opony	1874,4	2601,6	1777,7
16 01 19	Tworzywa sztuczne	57,8	146,9	2391,2
16 01 22	Inne niewymienione elementy	120,0	22,5	17,6
16 01 99	Inne niewymienione odpady	236,9	392,7	2574,2

Tabela 11. Zestawienie odpadów, kod 17

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
17	Odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych)			
17 02	Odpady drewna, szkła i tworzyw sztucznych			
17 02 01	Drewno	410,4	584,5	609,2
17 02 03	Tworzywa sztuczne	291,1	228,4	86,1

Tabela 12. Zestawienie odpadów, kod 19

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
19	Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych			
19 12	Odpady z mechanicznej obróbki odpadów (np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania) nie ujęte w innych grupach			
19 12 01	Papier i tektura	1617,8	1610,8	522,0
19 12 04	Tworzywa sztuczne i guma	73,7	245,6	128,9
19 12 07	Drewno inne niż wymienione w 19 12 06	4,5	2,0	30,7
19 12 08	Tekstylia	123,8	195,7	226
19 12 10	Odpady palne (paliwo alternatywne)	5 602,0	10389,2	6 336,4
19 12 12	Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów inne niż wymienione w 19 12 11	1 200,7	6784,3	14 709,5

Tabela 13. Zestawienie odpadów, kod 20

KOD	GRUPY, PODGRUPY I RODZAJE ODPADÓW	2003	2004	2005
20	Odpady komunalne łącznie z frakcjami gromadzonymi selektywnie			
20 01	Odpady komunalne segregowane i gromadzone selektywnie(z wyłączeniem 15 01)			
20 01 01	Papier i tektura	1329,3	2222,1	171,9
20 01 10	Odzież	8,5	1,7	4,8
20 01 11	Tekstyliia	38,4	11,0	11,1
20 01 38	Drewno inne niż wymienione w 20 01 37	118,1	61,1	123,1
20 01 39	Tworzywa sztuczne	59,3	19,8	16,8

Tabela 14. Łączne ilości odpadów palnych wg asortymentu

Lp.	Rodzaj paliwa	2003	2004	2005
1	Tworzywa sztuczne	7 852,70	12 307,20	18 951,60
2	Tekstyliia	2 264,10	2 375,90	1 280,60
3	Guma	3 574,00	3 845,80	3 431,30
4	Drewno	68 534,80	98 239,40	36 445,20
5	Celuloza	15 906,00	25 457,00	91 876,20
6	Mieszianiny odpadów	7 630,50	18 066,70	23 976,70
Suma		105 762,1	160 292	175 961,6

3.2. Charakterystyka przemysłowych odpadów palnych uzyskanych z obszaru Dolnego Śląska

Grupy (asortyment) odpadów

W wyniku dokonanego rozeznania w zakresie możliwości pozyskiwania różnych rodzajów wytwarzanych odpadów, wytypowano poniższe grupy odpadów określane jako możliwe do pozyskania:

1. **Tworzywa sztuczne** (wybrakowane wyroby z tworzyw, folie opakowaniowe, opakowania z grup materiałowych: polipropylen, polietylen, polistyren i inne).
2. **Tekstylia** (kord tekstylny z obróbki (utylicacji opon, wykładziny i obicia z przemysłu motoryzacyjnego itp.). w znakomitej części to poliestry i inne typy tworzyw sztucznych w mieszaninie z tkaninami pochodzenia naturalnego).
3. **Guma** (elementy tłumiące, odpady z kształtowania gumy itp. z przemysłu samochodowego, osłonki elementów metalowych, kabli itp.).
4. **Drewno** (trociny, odpady meblarskie, zrębki drewniane z procesów spożywczych, wierzba energetyczna, trawa chińska – *Miscanthus*).
5. **Celuloza**, głównie odpady z makulatury.
6. **Mieszaniny odpadów**

Istnieje możliwość dywersyfikacji materiałów w poszczególnych grupach a w szczególności w grupie tkanin, tworzyw sztucznych i odpadów papierowo – celulozowych ze względu na różnorodność gatunków i mnogość wyrobów przemysłowych.

Właściwości materiałów odpadowych zakwalifikowanych do dalszego wykorzystania jako paliw przedstawiono w Tabeli 15.

Obok takich właściwości jak ciepło spalania, wartość opałowa próbki roboczej i po wysuszeniu zestawiono w nich podstawowe parametry charakteryzujące paliwo, tj. zawartość wilgoci, siarki i popiołu. Wilgotność paliwa obok zawartości w nim popiołu decyduje o jego wartości energetycznej. Oznaczenie zawartości wilgoci wykonano zgodnie polską normą PN-80/G-04511.

Wilgotność

Trzy różne parametry charakteryzują wilgotność odpadów palnych. W_{ex}^r - to wilgoć przemijająca w próbie roboczej, którą traci próbka podczas suszenia do osiągnięcia

równowagi z wilgocią powietrza otoczenia, czyli po wysuszeniu próby do stanu równowagi powietrzno-suchej (1 doba). Oznaczenie wykonuje się przez suszenie na powietrzu.

W^a % to wilgotność próby powietrzno-suchej tzn. suszonej na powietrzu, ziarno <0,2 mm, czyli część wilgoci pozostała w próbce po wysuszeniu do stanu równowagi z wilgocią zawartą w powietrzu przez suszenie w suszarce w temperaturze 105 °C.

Z punktu widzenia wartości użytkowej paliw najbardziej interesująca jest W_t^r - wilgoć całkowita w próbce roboczej, tzn. w takiej, jaką dostarczono. Jest to suma wilgotności przemijającej i powietrzno-suchej.

Zawartość popiołu

Zawartość popiołu oznaczano zgodnie z polską normą PN-80/G-4512, tj. metodą powolnego spalania naważki paliwa i wyprażeniu pozostałego popiołu do stałej masy w temperaturze 815 °C.

Oznaczenie siarki całkowitej.

Zawartość popiołu oznaczano zgodnie z polską normą PN-80/G-4514/02. Metoda polega na spalaniu odważki paliwa (0,5 g), w strumieniu tlenu w temperaturze 1250 °C, zaadsorbowaniu powstałych tlenków siarki w wodzie utlenionej i oznaczeniu wytworzonego kwasu siarkowego oraz obliczeniu na tej podstawie zawartości siarki całkowitej w paliwie.

Oznaczenie ciepła spalania i obliczenie wartości opałowej

Ciepła spalania oznaczano zgodnie z polską normą PN-80/G-4513. Metoda polega na całkowitym spalaniu naważki paliwa (0,8-1,0 g) w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 3,0 bar w bombie kalorymetrycznej i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym. Przy obliczeniach uwzględnia się ciepło wydzielające się przy spalaniu drutu i ciepło tworzenia kwasu siarkowego i azotu, (jeżeli paliwo zawiera siarkę i azot).

Charakterystyka energetyczna odpadów

Większość badanych materiałów wykazywała małą lub bardzo małą wilgotność w próbce roboczej. Dotyczy to głównie tych próbek, które zawierały w swoim składzie spore ilości materiałów syntetycznych, tkanin, tworzywa, gumy lub impregnowanych papierów o małej chłonności wilgoci. W tym przypadku wilgotność z reguły nie przekraczała 2 % mas.

Znaczącą wilgotność wykazały takie materiały jak makulatura, (rzędu 6,50 % mas.) i tkaniny (8 % mas).

Większość materiałów proponowanych jako materiały - składniki paliw, zawierały niewielkie ilości popiołu, nieprzekraczające w przypadku odpadów drewnianych 2,1 %mas. odpadów gumowych 7,0 %mas. tekstyliów 6,5 %mas. oraz odpadów mieszanych 10 %mas. Wyjątek stanowiły takie odpady jak makulatura 14,7 %mas., oraz wykładzina samochodowa 28,6 %mas. Tylko niektóre badane materiały zawierały znaczące ilości siarki tj. powyżej 1 % mas. Należały do nich odpad z produkcji tapicerki samochodowej 2,11 % mas., oraz ścier z opon 3,2 % mas. siarki. Oznaczona zawartość siarki w innych odpadach nie przekraczała 0,6 % mas. a więc mieściła się w granicach zawartości siarki w węglu energetycznym.

Zawartości popiołu i wilgoci w badanych próbkach są w oczywisty sposób związane z wartością opałową. Dla oceny wartości energetycznych materiałów odpadowych najbardziej reprezentatywną jest wartość opałowa próbek w stanie roboczym, Q_i^r . W szczególności wysoką wartością energetyczną wynoszącą około 40 MJ/kg charakteryzowały się materiały gumowe. Niższe wartości opałowe mieszczące się w zakresie 18-27 MJ/kg charakteryzowały odpady tekstylne. Najniższe wartości energetyczne wykazywały odpady na bazie drewna oraz makulatura (kilkanaście MJ/kg).

Z przedstawionych rezultatów badań wynika jednoznacznie, że znakomita część materiałów badanych jako potencjalne składniki paliw energetycznych charakteryzowała się bardzo dobrymi parametrami energetycznymi, tj. niską wilgotnością i małą zawartością popiołu oraz wysoką wartością opałową.

Materiały, które mogą być brane pod uwagę jako paliwo lub jego komponent to tekstylia za wyjątkiem wykładziny samochodowej (znaczna zawartość popiołu) tworzywa sztuczne, odpady na bazie gumy i drewna. Odpady zawierające w swym składzie drewno powinny być współspalane, gdyż stanowią one odnawialne źródło energii.

Z energetycznego punktu widzenia, wartości opałowej, jakość paliwa jest funkcją zawartości w nim materiału palnego zaś wilgotność i zawartość popiołu zmniejszają wartość opałową. Z kolei z ekologicznego punktu widzenia w mniejszym stopniu istotna jest zawartość w paliwie popiołu, tj. substancji mineralnych, w większym stopniu skład elementarny popiołu lub skład chemiczny popiołu. Szczególnie niepożądane w paliwach stałych są metale ciężkie, związki chloru, metale alkaliczne.

Tabela 15. Zestawienie wyników badań parametrów energetycznych odpadów palnych.

Oznaczenie odpadu		Wilgoć W_t^r %	Popiół A^r %	Siarka S_t^r %	Ciepło spalania Q_s^r , MJ/kg	Wartość opałowa Q_i^r , MJ/kg
Tworzywa sztuczne	folie opakowaniowe, opakowania z grup materiałowych: polipropylen, polietylen, polistyren	0,3	0,8	0,250	42,3	41,4
Tekstylia	tapicerka samochodowa sprasowana	8,0	0,4	2,1	24,3	22,3
	materiał tkaninowy powlekany gąbką	0,6	0,50	0,6	28,7	27,6
	Odpady z tkanin	1,1	2,0	<0,1	19,2	18,5
	Elementy tapicerki przemysłowej	5,9	6,5	0,5	18,4	17,4
	Wykładzina samochodowa zawierająca tworzywo	0,3	28,6	0,2	21,3	20,0
Guma	odpady z kształtowania gumy z przemysłu samochodowego	0,8	6,7	0,1	39,4	38,3
	Ścier z opon	0,5	4,6	3,2	38,2	37,4

Drewno	Miscanthus	6,6	1,6	<0,1	17,4	16,1
	Wierzba Energetyczna	6,8	2,1	0,2	17,1	16,5
	Zrębki bukowe z produkcji spożywczej	40,1	0,6	<0,1	11,7	10,9
	Odpady z produkcji płyt wiórowych	5,4	1,1	0,2	18,3	17,4
	Odpady meblowe	4,5	1,3	0,2	18,5	18,1
Celuloza	Makulatura opakowaniowa	6,5	14,6	0,3	16,4	15,2
Mieszane odpady	Tkanina gumowana (kort tkaniny kortu opon z kawałkami gumy)	3,0	5,56	0,2	27,7	26,1
	Odpad mieszany (kod odpadu 19-12-10)	4,6	9,30	0,2	23,4	22,5
	Makulatura + tworzywo.	24,5	5,2	0,4	12,2	11,1
	Pellet ES (sprasowane odpady o kodzie 19-12-10)	3,4	3,24	0,1	22,7	21,9

Objaśnienia

W'_i - wilgoć całkowita w próbie roboczej

A^r – popiół w próbie roboczej,

S'_i - siarka całkowita dla próby roboczej

Q'_i - wartość opałowa dla próby roboczej;

Q'_s - ciepło spalania,

Próba robocza – próba taka, jaką otrzymano,

IV. LITERATURA CYTOWANA

1. L. Hjorth, „Spalanie paliw alternatywnych w europejskim przemyśle cementowym”, IV Seminarium – „Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym”. Cydzyna 1998.
2. H. Syrek H., E. Nowak, „Ekologicznie czyste spalanie w cementowniach jako alternatywna metoda utylizacji produktów odpadowych”. Część I. CWG 5/93.
3. J. Poleszak „Przemysł cementowy a problem odpadów”, Utylizacja odpadów niebezpiecznych w piecach cementowych pod red. Lucjana Pawłowskiego, Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1997.
4. L. Kurczabiński, „Analiza zapotrzebowania na paliwa węglowe przez przemysł cementowy i wapienniczy”, Przegląd Górniczy, 12/1997.
5. Karauda W., Wróblewska L., Kobierzyński K., „Utylizacja opon w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego” CWG 2/94.
6. Nowak E., „Unieszkodliwianie odpadów w cementowym piecu obrotowym”, CWG 2/95.
7. Nowak E.: „Przemysł cementowy - rzeczywisty czy potencjalny utylizator odpadów”, Materiały Konferencji n/t „Przemysł cementowy w ochronie środowiska”, Wiktorowo, 1995.
8. L. Pawłowski (red.): „Utylizacja odpadów niebezpiecznych w piecach cementowych”. Wyd. Politechniki Lubelskiej, Lublin 1997.
9. K.E., Lorber, M. Nelles, H. Tesch, A Ragossnig, „Energetische werwertung von abfall in verbrennungsanlagen“. Zeszyty naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, nr 17, Koszalin 1999.
10. E. Nowak, L. Pawłowski, Z. Kozak, A. Czopek: „Paliwo zastępcze z odpadów komunalnych, sposób jego wytwarzania oraz urządzenie do wprowadzania tego paliwa do długiego pieca obrotowego”, Zgłoszenie w UPR nr P.-313505/1996.
11. Materiały ofertowe firmy Lobbe dot. Systemu BRAM przeróbki odpadów komunalnych na paliwo zastępcze dla pieców obrotowych według. International Cement Review, 1988. 5. Materiały reklamowe firmy Citec International.
- 12 „Materiały ofertowe firmy Lobbe dot. Systemu BRAM przeróbki odpadów komunalnych na paliwo zastępcze dla pieców obrotowych według. International Cement Review”, 1988. 5. Materiały reklamowe firmy Citec International.
13. IEA statistics, Electricity in World in 2001, <http://www.iea.org/Textbase/stats/>

14. K.R.G. Hein, J.M. Bemtgen, "EU Clean Coal Technology – Co-combustion of Coal and Biomass", Conference: "Biomass Usage for utility and Industrial Power", April 28 – May 3, 1996, Snowbird, USA,
15. J.M. Bemtgen, K.R.G. Hein, "Co-utilization of Coal, Biomass and Waste", Final Conference, Volume 1, Summary of Final Conference, 28-29 November, 1994, Lisbon, ISBN-3-928123-14-9.
16. J.M. Bemtgen, K.R.G. Hein, A. Minchener, "Combined Combustion of Biomass/Sewage Sludge and Coals", Volume II, Final Reports, EC-Research Project, APAS Contract, COAL CT92-0002, ISBN-3-9281213-16-5.
17. A. Kircherer, „Untersuchungen zur Biomasseverbrennung in Staubfeurungen. – Technische Möglichkeiten und Schadstoffemissionen“, PhD Thesis, Stuttgart, 1996.
18. T. Gerhardt, H. Spliethoff, K.R.G. Hein, "Investigation on Combustion of Municipal Sewage Sludge in Pulverized Fuel Firing Systems", International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technology, Savannah, GA, USA, May 1996,
19. H. Manninen, K. Peltola, J. Ruuskanen, "Co-combustion of refuse - derived and packaging – derived fuels (RDF and PDF) with conventional fuels", Waste Managements, 15, 137 (1997).
20. H. Spliethoff, K.R.G. Hein, "Effect co-combustion of biomass on emission fuel furnaces", Fuel Processing Technology, 54, 1890-205 (1998),
21. T. Heinzl, V. Single, H. H. Spliethoff, K.R.G. Hein, "Investigation of slagging in pulverized fuel co-combustion of biomass and coal at a pilot – scale test facility", Fuel Proc. Technol., 54, 109 (1998).
22. K.R.G. Hein, J.M. Bemtgen, "EU clean coal technology – co-combustion of coal and biomass", Fuel Proc. Technol., 54, 159 (1998),
23. K. Samaras, G. Skodras, G.P. Sakellariopoulos, M. Blumenstock, K.-W. Schramm, A. Kettrup, "Toxic emissions during co-combustion of biomass-waste wood-lignite blends in an industrial boiler", Chemosphere, 43, 751-755 (2001),
24. H. Spliethoff, U. Greul, H. Maier, K.R.G. Hein, "Low NO_x Combustion for Pulverized Coal – A Comparison of Air Staging and Reburning", Second International Conference on Combustion and emission Control, London, 3-5 December, 1995.
25. H. Spliethoff, K.R.G. Hein, "Co-combustion of Coal and Biomass, Suitability of Combustion System and State of Art, Symposium on Co-combustion of Biofuels", Nijmegen, Netherlands, 8-9 November, 1995.
26. A. C. Caputo, P.C. Pelagagge, "RDF production: I Design and costs", Applied Thermal Engineering, 22 (2002) 423-437.

27. U.S. Environmental Protection Agency, "Municipal Solid Waste Generation, Recycling and Disposal in the United States: Facts and Figures for 1998", EPA 530-F-0-024, April 2000.
28. J.R. Palmer, Optimization of MSW Separation System. Proceedings of AWMA Annual Meeting and Exhibition, St. Louis, June 20-24 1999.
29. J.J.Easterly, M. Burnham, Overview of biomass and waste fuel resources for power production. *Bimass and Bioenergy*, 10, 2-3, 79-92 (1996).
30. H. Manninen, A. Perkiö, J. Palonen, K. Peltola, J. Ruuskanen, Trace metal emissions from co-combustion of refuse derived and packaging derived fuels in a circulating fluidize bed boiler, *Chemisphere*, 32, 12, 2457-2469 (1996).
31. D.H. Klein, A.W. Andern, J.A. Carter, J.F. Emery, C. Feldman, W. Fulkerson, W.S. Lyon, J.C. Ogle, Y. Talmi, R.I. Van Hook, N. Bolton, *Environ. Sci, Technol.*, 9, 973-979 (1975).
32. R.R. Greenberg, W.H. Zoller, G.E. Gordon, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 566-573 (1978).
33. F. Frandsen, K. Dam-Johanse, P. Rasmussen., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20, 115 138 (1994).
34. K. Larjava, "On the Measurements of Volatile Metal Species at Elevated Temperature", Publication 137, Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland, 1993.
35. A.C. Caputo, M. Palumbio, P.M. Pelagagge, F. Scacchia, "Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants; effects of logistic variables", *Biomass and Bioenergy*, 28, 35-51 (2005).