



Physicochemical properties of furnace wastes for co-combustion of solid fuels with municipal waste and oil wastes.

Wojciech SZULIK¹

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, 41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60, Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze Sp. z o.o. ul. Rybnicka 6 44-335 Jastrzębie-Zdrój tel.: 32 756 52 96, e-mail: wszulik@clpb.pl

Abstract

The issues of the article are the properties of furnace wastes generated as a result of the combustion of clean solid fuels and composite solid fuels with waste materials. The article discusses the results of own investigations into the oxide composition of wastes and elements occurring in trace amounts. The variability of the physicochemical properties of the combustion products obtained has been characterized in relation to the type and amount of waste used. In the wastes resulting from the co-combustion of pure solid fuels with wastes, an increased concentration of zinc, titanium, lead and antimony has been observed.

Keywords: furnace waste, co-incineration of waste, properties of furnace wastes

Streszczenie

Właściwości fizykochemiczne odpadów paleniskowych otrzymanych w wyniku procesów współspalania paliw stałych z odpadami komunalnymi oraz odpadami olejowymi.

Problematyką artykułu są właściwości odpadów paleniskowych powstałych w wyniku spalania czystych paliw stałych oraz kompozytów paliw stałych z materiałami odpadowymi. W artykule przedstawiono wyniki badań własnych odpadów w zakresie składu tlenkowego oraz pierwiastków występujących w ilościach śladowych. Scharakteryzowano zmienność właściwości fizykochemicznych otrzymanych stałych produktów spalania w odniesieniu do rodzaju oraz ilości zastosowanego odpadu. W odpadach powstałych w wyniku współspalania czystych paliw stałych z zastosowanymi odpadami zaobserwowano podwyższoną koncentrację tytanu, cynku, ołowiu i antymonu.

Słowa kluczowe: odpady paleniskowe, współspalanie odpadów, właściwości odpadów paleniskowych.

1. Wstęp

W obszarze stałych nośników energii używanych do celów gospodarczych obserwuje się zjawisko lokowania w paliwach stałych, biopaliwach stałych różnego rodzaju dodatków często posiadających cechy odpadów niebezpiecznych. Proces ten jest prowadzony zarówno na etapie produkcji tych paliw np. dodawanie do peletów drewnianych odpadów komunalnych w postaci zmielonych tworzyw sztucznych czy odpadowych płyt meblowych jak również realizowany jest na etapie prowadzonego procesu spalania w indywidualnych urządzeniach grzewczych. Oba zjawiska stanowią istotny problem w zakresie dochowania należytej staranności w odniesieniu do wymagań Ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012r. – (t.j. Dz. U. 2016, poz. 1987 z późn. zm.) [1] która to w sposób jednoznaczny wskazuje w art. 155, iż termiczne przekształcanie odpadów prowadzi się wyłącznie w spalarniach odpadów lub we współspalarniach odpadów z zastrzeżeniem art. 31.

Szacuje się że w Polsce wykorzystuje się w indywidualnych urządzeniach grzewczych na etapie prowadzonego procesu spalania od 0,5 do 1,0 mln Mg odpadów [2]. W spojrzeniu globalnym szacuje się 62 miliardy Mg odpadów komunalnych jest spalanych w sposób niekontrolowany [3] pomimo iż odpady te powinny zostać skierowane na składowiska lub poddane procesowi odzysku zgodnie z obowiązującymi przepisami prawa.

Celem badań jest wskazanie grupy właściwości fizykochemicznych odpadów paleniskowych, które w sposób łatwy i z określoną pewnością wskażą czy mamy do czynienia z czystym paliwem czy doszło do złamania prawa przez dodatek niedozwolonej substancji (odpadów) zarówno na etapie sprzedaży jak również na etapie prowadzenia procesu spalania w indywidualnym urządzeniu grzewczym.

Skład chemiczny otrzymanego popiołu jego ilość oraz właściwości zależą między innymi od zastosowanego paliwa oraz techniki stosowanego procesu spalania. Odpady paleniskowe składają się głównie z tlenków Na_2O , P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 , CaO , Fe_2O_3 oraz zanieczyszczeń w postaci pierwiastków występujących w ilościach śladowych (metale ciężkie) [4].

Przeprowadzone badania stanowią jeden z elementów składowych modelu oceny paliw stałych, biopaliw stałych, oraz produktów ich spalania w postaci odpadów paleniskowych, umożliwiający na zasadzie tzw. inżynierii wstecznej spalano(-ych) materiału(-ów), ustalanie czy zastosowane paliwo stałe, otrzymany odpad oraz przeprowadzony proces spalania nie stanowią zagrożenia dla życia człowieka i środowiska.

2. Charakterystyka materiału badawczego

Na potrzeby badań wykorzystano próbki dwóch paliw stałych (węgiel kamienny) oraz odpady z dwóch grup odpadów tj. 13 oraz 20 zaklasyfikowane zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 09 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923) [5] w sposób następujący:

13 02 Odpadowe oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe

13 02 06* Syntetyczne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe który jest sklasyfikowany jako odpad niebezpieczny

20 01 Odpady komunalne segregowane i gromadzone selektywnie (z wyłączeniem 15 01)

20 01 39 Tworzywa sztuczne

Wybór tych dwóch grup odpadów podyktowany jest zjawiskiem częstego spalania współspalania takich grup odpadów przez użytkowników indywidualnych urządzeń grzewczych. Ponadto dodatek tych dwóch grup odpadów do czystych paliw stałych przez nieuczciwych sprzedawców jest stosunkowo prosty i trudny do zidentyfikowania przez indywidualnego konsumenta.

W Polsce każdego roku wprowadza się do eksploatacji od 300 do 350 tysięcy Mg świeżych olejów ilość ta po okresie eksploatacyjnym jest mniejsza i w związku z tym tzw. oleje przepracowane stanowią 60% wyjściowej ilości [6]. Szacuje się iż znaczna część zużytego oleju silnikowego (odpadu o kodzie 13 02 06*) jest spalana w indywidualnych urządzeniach grzewczych. Najczęściej przez właścicieli niewielkich warsztatów samochodowych, dodawana jest również do mialów w energetycznych przez nieuczciwych sprzedawców.

Drugą grupą odpadów, które mogą być dodawane do czystych paliw stałych lub są poddawane procesowi spalania w indywidualnym urządzeniu grzewczym to różnego rodzaju frakcje odpadów komunalnych (spalanie i współspalanie odpadów).

Na potrzeby eksperymentu wybrano dwa rodzaje węgla kamiennego energetycznego o stosunkowo niewielkiej zawartości popiołu. Efektem prowadzenia procesu spalania paliw stałych, w wyniku przemian fizykochemicznych, z substancji mineralnej powstaje odpad paleniskowy, którego ilość, struktura i skład różni się od początkowej substancji mineralnej, a dodatek do paliwa stałego innej dodatkowej substancji powinno spowodować znaczne zmiany w odniesieniu do początkowych właściwości czystego paliwa stałego.

3. Metodologia badań

Badania przeprowadzono w zakresie procentowej koncentracji tlenków Na_2O , P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , TiO_2 , CaO , Fe_3O_3 , oraz pierwiastków występujących w ilościach śladowych Zn, Ba, Cd, Cu, Pb, Mo, Sb. Dodatkowo dla każdej z badanych prób określono zawartość popiołu.

Do próbek paliwa stałego dodano masowo odpowiednio 5 i 10 % próbki każdego z wybranych do eksperymentu odpadów. Tak otrzymane próbki kompozytowe poddano procesowi spalania w warunkach laboratoryjnych. W temperaturze 815°C . Otrzymany produkt spalania w postaci popiołu stanowił dalszy materiał badawczy. Równocześnie poddano procesowi spalania czyste paliwa stałe, które stanowiły punkt odniesienia dla dalszej oceny wyników badań. Po procesie spalania próbki odpadu paleniskowego zmielono do uziarnienia poniżej $75\ \mu\text{m}$ które następnie zostały poddane procesowi mineralizacji mikrofalowej w roztworze 30% H_2O_2 z mieszaniną

kwasów HCl, HF oraz HNO₃. Po zakończeniu procesu mineralizacji obecny w roztworze HF zneutralizowano dodając 5% H₃BO₃. Tak otrzymany roztwór stanowił dalszy materiał badawczy.

W dalszej części badania przeprowadzono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) której podstawą jest pomiar intensywności emitowanego promieniowania elektromagnetycznego charakterystycznego dla danego pierwiastka w oparciu o wymagania normy ASTM D6349 [7].

4. Wyniki badań

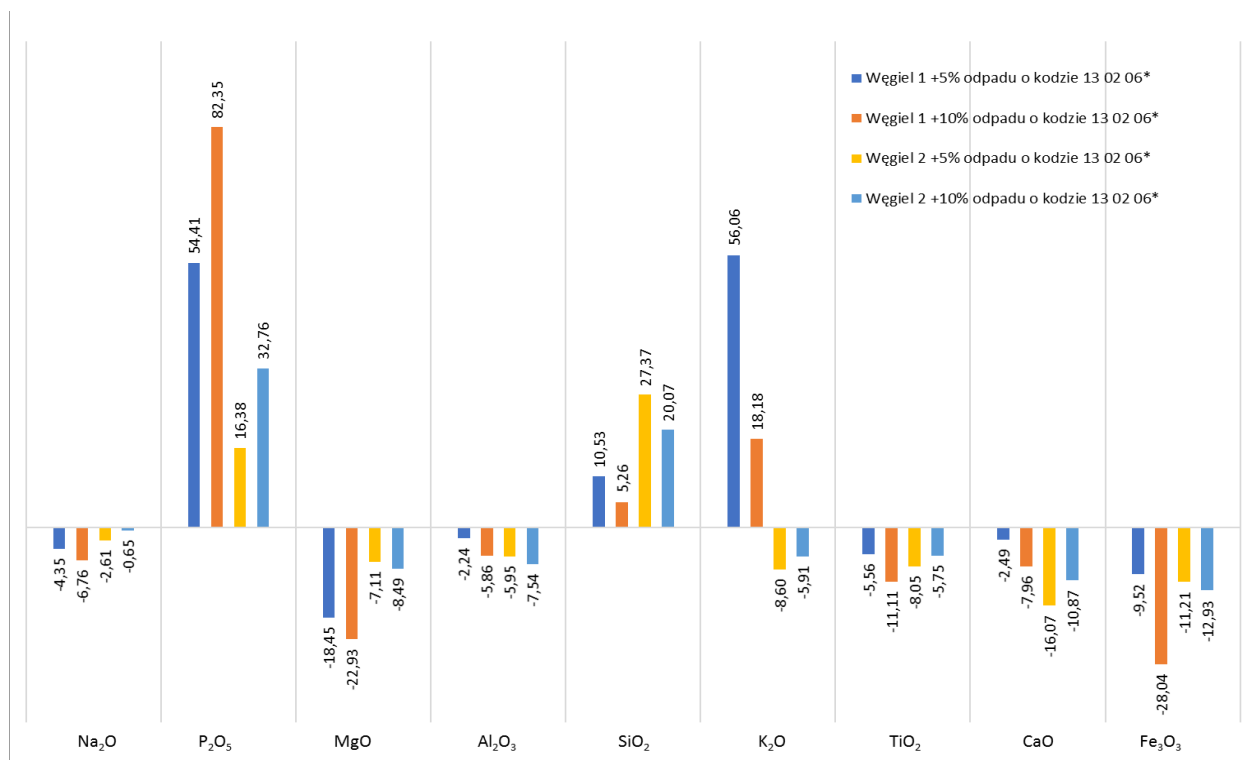
Wyniki badań zestawiono tabelarycznie (tabela 4.1) oddzielnie dla każdego z zastosowanych odpadów z podziałem na wyniki uzyskane dla podstawowego składu tlenkowego oraz pierwiastków występujących w ilościach śladowych.

Przyjęto założenie, iż zmiana koncentracji poszczególnych badanych cech o ponad 100% w odniesieniu do czystego paliwa jest wartością istotną wskazującą w sposób wiarygodny na dodatek niedozwolonej substancji. W celu łatwiejszej interpretacji uzyskanych wyników przyjęto jako model oceny zmianę procentową poszczególnych form tlenkowych metali, pierwiastków występujących w ilościach śladowych w odniesieniu do czystego węgla.

Tabela 4.1. Wyniki badań składu tlenkowego dla dodatku odpadu o kodzie 13 02 06*

Lp.	Opis	Tlenki [%]								
		Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
1	Czysty Węgiel 1	4,14	0,68	11,6	9,38	11,4	0,66	0,36	20,1	18,9
2	Węgiel 1 +5% odpadu o kodzie 13 02 06*	3,96	1,05	9,46	9,17	12,6	1,03	0,34	19,6	17,1
3	Węgiel 1 +10% odpadu o kodzie 13 02 06*	3,86	1,24	8,94	8,83	12,0	0,78	0,32	18,5	13,6
4	Czysty Węgiel 2	1,53	1,16	4,36	25,2	27,4	1,86	0,87	8,65	11,6
5	Węgiel 2 +5% odpadu o kodzie 13 02 06*	1,49	1,35	4,05	23,7	34,9	1,70	0,8	7,26	10,3
6	Węgiel 2 +10% odpadu o kodzie 13 02 06*	1,52	1,54	3,99	23,3	32,9	1,75	0,82	7,71	10,1

Jak widać na rysunku 4.1 dodatek odpadu o kodzie 13 02 16* w ilości 5 i 10% powoduje dla węgla 1 znaczny wzrost koncentracji P₂O₅ odpowiednio o ponad 50 i 80%, obserwuje się również przy dodatku odpadu o kodzie 13 02 16*, niewielki wzrost koncentracji SiO₂ dla węgla 1 i 2 oraz K₂O dla węgla 1. Dla pozostałych tlenków obserwuje się spadek koncentracji w odniesieniu do czystego paliwa stałego.



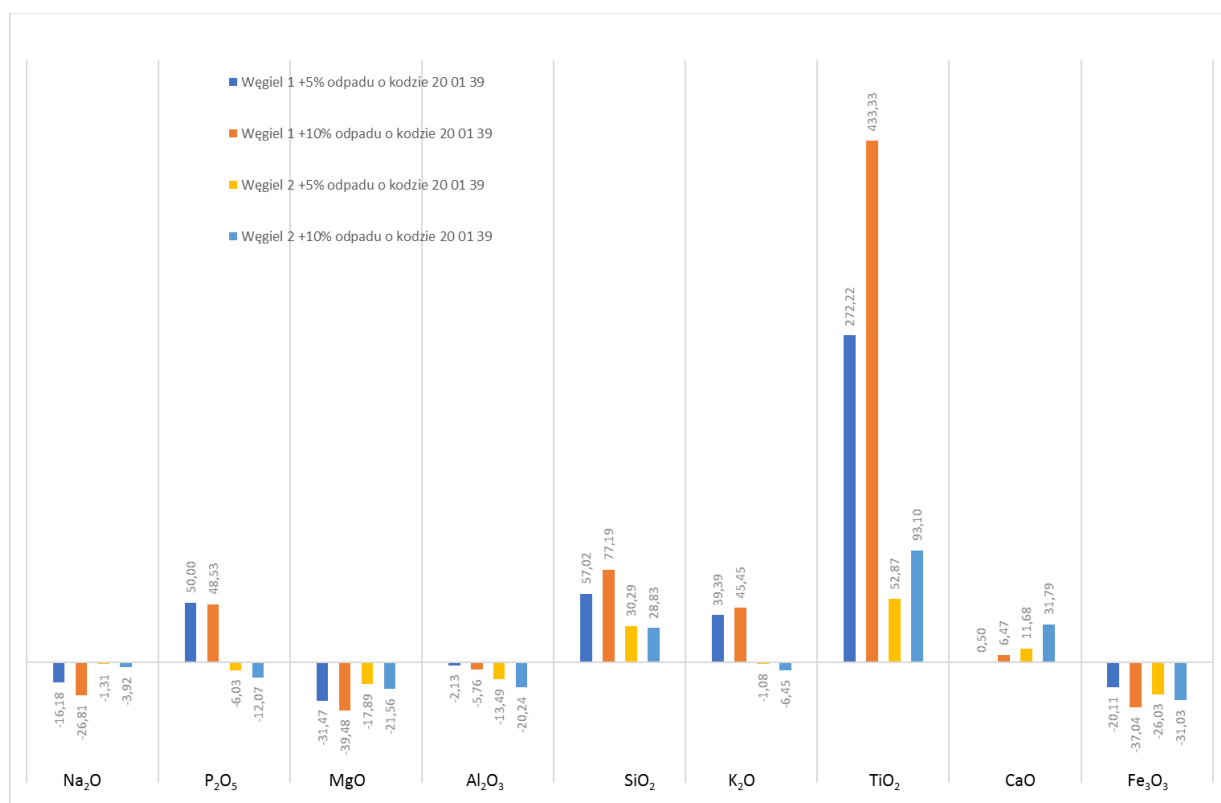
Rys. 4.1 Zmiana procentowa koncentracji form tlenkowych metali dla dodatku odpadu o kodzie 13 02 06*

W zakresie badań prowadzonych z odpadem 20 01 39 uzyskane wartości prezentuje tabela 4.2, a zmiany koncentracji form tlenowych poszczególnych metali przedstawiono na rysunku 4.2.

Tabela 4.2. Wyniki badań składu tlenkowego dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39

Lp.	Opis	Tlenki [%]								
		Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
1	Czysty Węgiel 1	4,14	0,68	11,6	9,38	11,4	0,66	0,36	20,1	18,9
2	Węgiel 1 +5% odpadu o kodzie 20 01 39	3,47	1,02	7,95	9,18	17,9	0,92	1,34	20,2	15,1
3	Węgiel 1 +10% odpadu o kodzie 20 01 39	3,03	1,01	7,02	8,84	20,2	0,96	1,92	21,4	11,9
4	Czysty Węgiel 2	1,53	1,16	4,36	25,2	27,4	1,86	0,87	8,65	11,6
5	Węgiel 2 +5% odpadu o kodzie 20 01 39	1,51	1,09	3,58	21,8	35,7	1,84	1,33	9,66	8,58
6	Węgiel 2 +10% odpadu o kodzie 20 01 39	1,47	1,02	3,42	20,1	35,3	1,74	1,68	11,4	8,00

Dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39 zaobserwowano znaczny wzrost koncentracji TiO₂ maksymalnie o ponad 400% w odniesieniu do 10 % dodatku odpadu do węgla 1. Obserwuje się również niewielki wzrost koncentracji SiO₂, CaO, oraz P₂O₅ przy równoczesnym spadku pozostałych form tlenkowych.



Rys. 4.2 Zmiana procentowa koncentracji form tlenkowych metali dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39

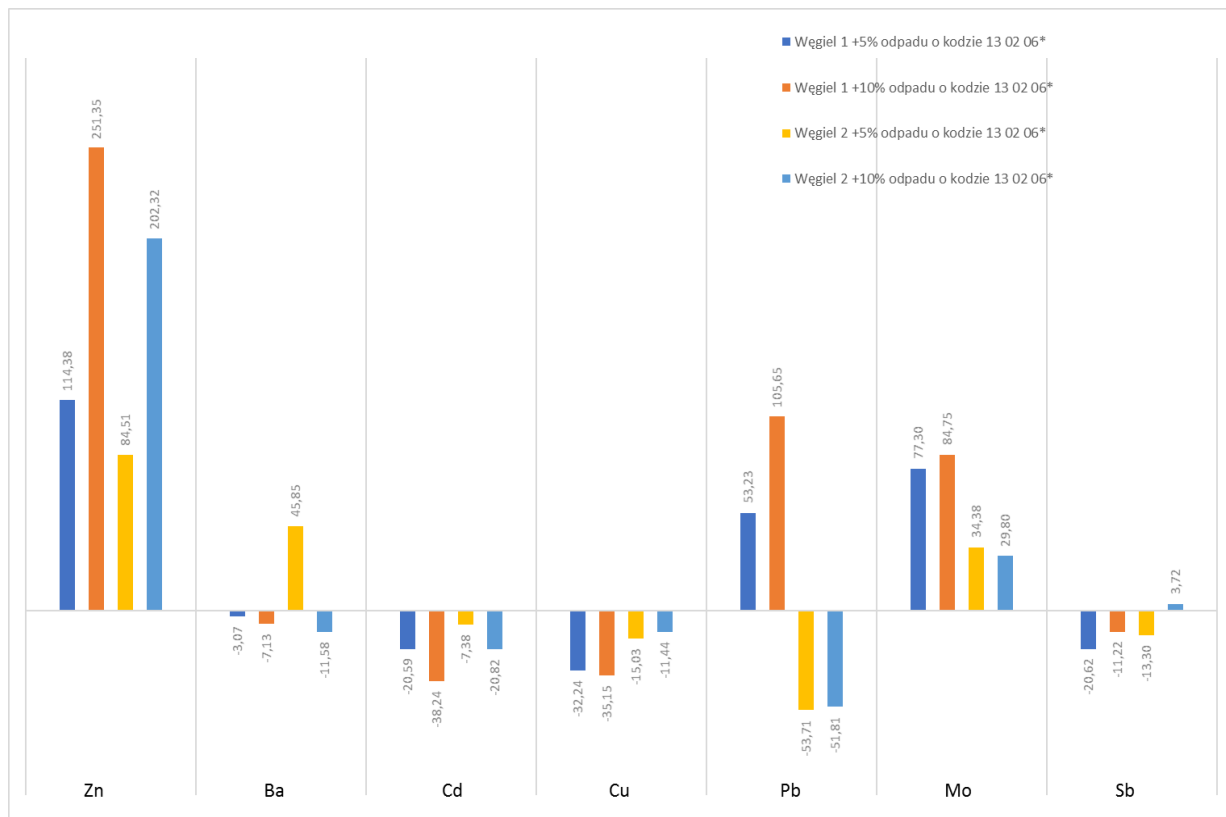
Dla badań pierwiastków występujących w ilościach śladowych uzyskaną wartość przedstawiono w tabeli 4.3 dla dodatku odpadu o kodzie 13 02 06* oraz w tabeli 4.4 dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39.

Tabela 4.3. Wyniki badań pierwiastków występujących w ilościach śladowych dla dodatku odpadu o kodzie 13 02 06*

Lp.	Opis	Pierwiastki śladowe [ppm]							Zawartość popiołu Ad [%]
		Zn	Ba	Cd	Cu	Pb	Mo	Sb	
1	Czysty Węgiel 1	1036	4698	6,8	791	124	28,2	9,36	2,95
2	Węgiel 1 +5% odpadu o kodzie 13 02 06*	2221	4554	5,4	536	190	50	7,43	2,92
3	Węgiel 1 +10% odpadu o kodzie 13 02 06*	3640	4363	4,2	513	255	52,1	8,31	2,70
4	Czysty Węgiel 2	820	4083	8,26	306	579	34,9	9,4	5,48
5	Węgiel 2 +5% odpadu o kodzie 13 02 06*	1513	5955	7,65	260	268	46,9	8,15	5,23
6	Węgiel 2 +10% odpadu o kodzie 13 02 06*	2479	3610	6,54	271	279	45,3	9,75	4,94

Dodatek odpadu o kodzie 13 02 06* w ilości 5 i 10 % powoduje znaczny wzrost koncentracji cynku oraz molibdenu. Największy wzrost obserwuje się dla Zn gdzie przy dodatku 10% odpadu zmiany przekraczają 200% dla obydwóch zastosowanych węgli. Ponadto dla węgla 1 zaobserwowano również wzrost koncentracji

ołowiu., dla pozostałych parametrów obserwujemy spadek koncentracji poszczególnych pierwiastków śladowych, a zaobserwowane zmiany procentowe są znacznie mniejsze.



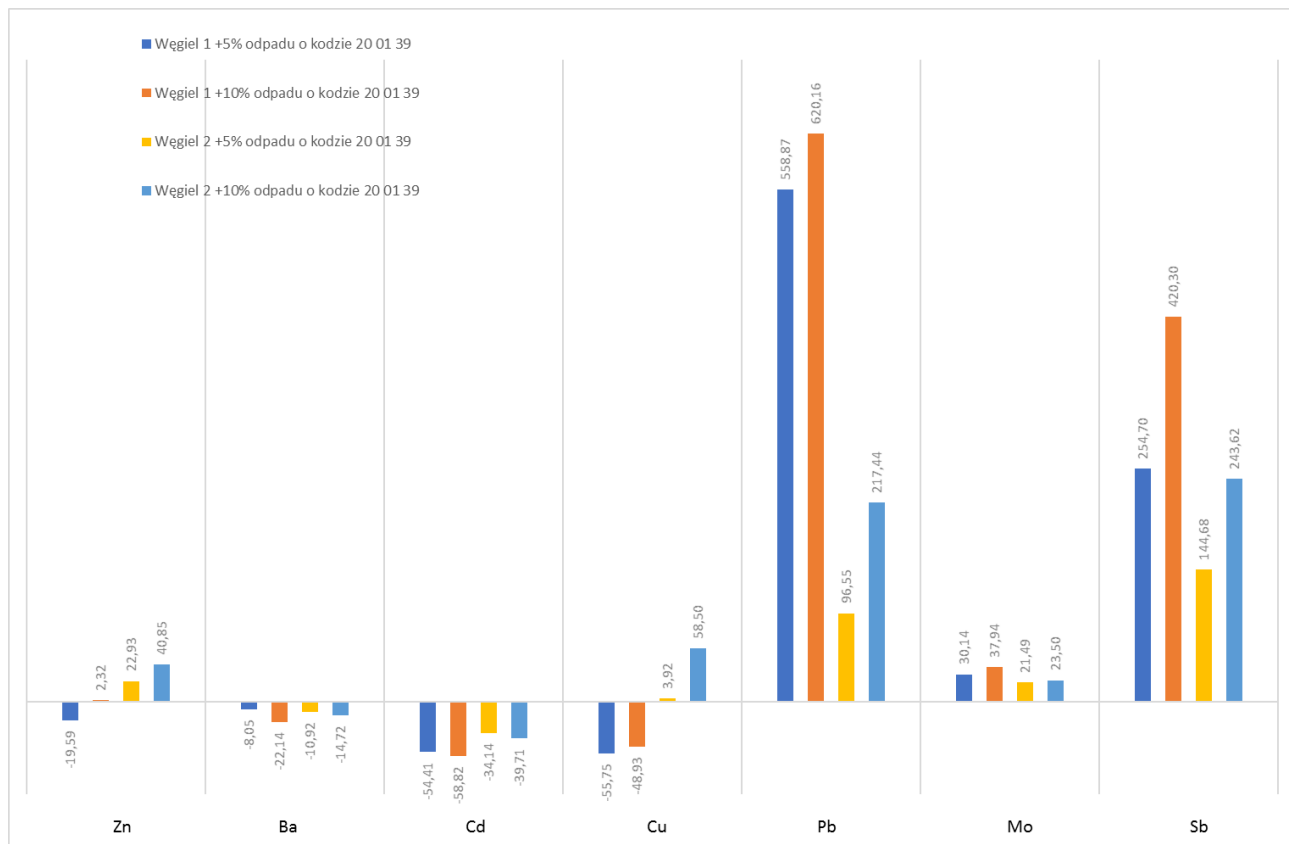
Rys. 4.3 Zmiana procentowa koncentracji pierwiastków występujących w ilościach śladowych dla dodatku odpadu o kodzie 13 02 06*

Tabela 4.4. Wyniki badań pierwiastków występujących w ilościach śladowych dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39

Lp.	Opis	Pierwiastki śladowe [ppm]							Zawartość popiołu Ad [%]
		Zn	Ba	Cd	Cu	Pb	Mo	Sb	
1	Czysty Węgiel 1	1036	4698	6,8	791	124	28,2	9,36	2,95
2	Węgiel 1 +5% odpadu o kodzie 20 01 39	833	4320	3,1	350	817	36,7	33,2	3,22
3	Węgiel 1 +10% odpadu o kodzie 20 01 39	1060	3658	2,8	404	893	38,9	48,7	3,89
4	Czysty Węgiel 2	820	4083	8,26	306	579	34,9	9,4	5,48
5	Węgiel 2 +5% odpadu o kodzie 20 01 39	1008	3637	5,44	318	1138	42,4	23,00	6,12
6	Węgiel 2 +10% odpadu o kodzie 20 01 39	1155	3482	4,98	485	1838	43,1	32,3	6,57

Dodatek odpadu o kodzie 20 01 39 powoduje znaczny wzrost zawartości ołowiu oraz antymonu. Dla węgla 1 przy dodatku odpadu wynoszącego 5 i 10 % zaobserwowano zmianę w postaci wzrostu koncentracji

przekraczającą 500%. W przypadku antymonu dla wszystkich zastosowanych kompozytów obserwujemy wzrost koncentracji o ponad 100 % i maksymalnej wartości 420 % dla 10 % dodatku odpadu o kodzie 20 01 39.



Rys. 4.4 Zmiana procentowa koncentracji pierwiastków występujących w ilościach śladowych dla dodatku odpadu o kodzie 20 01 39

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wskazać potencjalne pierwiastki za pomocą których można zidentyfikować dodatek niedozwolonych odpadów do paliwa stałego. Przyjmując za istotną zmianę wartość powyżej 100% można wskazać w oparciu o jakie metale można zidentyfikować „czystość” paliwa stałego, biopaliwa stałego oraz odpadu paleniskowego. W zakresie badań składu tlenkowego jako wskaźnik można wykorzystać zawartość tytanu dla którego obserwowano znaczną zmienność szczególnie dla kodu odpadu 20 01 39 „tworzywa sztuczne”. Wzrost zawartości tytanu zaobserwowany dla dodatku tworzyw sztucznych może wynikać z faktu, iż tworzywa sztuczne są często barwione np. białą tytanową. Pierwiastek ten po przeprowadzonym procesie spalania koncentruje się w pozostałości mineralnej.

W zakresie koncentracji pierwiastków śladowych w odniesieniu do przebadanych czystych paliw stałych zmiany wartości powyżej 100 % obserwuje się dla cynku, ołowiu i antymonu. Wzrost koncentracji antymonu cynku i ołowiu może być spowodowany stosowaniem związków chemicznych zawierających te metale jako środków zmniejszających palność tworzyw sztucznych czy zapobiegających ich rozkładowi.

W oparciu o przedstawione badania można wskazać, iż metalami o odpowiedniej czułości dla ustalenia stanu faktycznego spośród 16 wybranych do badań są 4 metale tj. tytan, cynk, ołów i antymon.

Na potrzeby skutecznego modelu winno się stworzyć bazę danych opracowaną w oparciu o dane literaturowe oraz dalsze prace badawcze dla różnych paliw stałych, biopaliw stałych legalnie dopuszczonych do obrotu handlowego. Baza powinna uwzględniać różnego rodzaju biopaliwa stałe oraz mieszaniny paliw stałych z

biopaliwami stałymi w różnych proporcjach. Taka różnorodność analizowanych materiałów pozwoli na właściwą interpretację rezultatów próbek rzeczywistych.

Literatura

1. Ustawa o odpadach z dnia 14 grudnia 2012r. – (t.j. Dz. U. 2016, poz. 1987 z późn. zm.)
 2. ICHPW 2017 – Smog - samorząd wobec zagrożeń pochodzących z niskiej emisji. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla. [Online], Materiały konferencyjne. Dostępne: <http://docplayer.pl/53064022-Jak-walczyć-z-niską-emisją-w-praktyce.html>
 3. Wiedinmyer, C., Yokelson, R.J., Gullett, B.K., 2014. Global emissions of trace gases, particulate matter, and hazardous air pollutants from open burning of domestic waste. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9523–9530
 4. Iwanek P., Jelonek I., Mirkowski Z.: Wstępne badania popiołów z kotła fluidalnego w aspekcie ich zagospodarowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*. Tom 24, Z. 4/4, 2008
 5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 09 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2014 poz. 1923)
 6. Mitura A.: Wstępne badania nad możliwością wykorzystania przepracowanych olejów jako komponentów do produkcji paliwa. *Górnictwo i Geoinżynieria*. Rok 34, Zeszyt 4/1, 2010
 7. ASTM D6349 Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry
-