

Ryszard Szpadt, Marta Sebastian

## Standaryzacja jakości paliw z odpadów

Wraz z nowymi wymaganiami prawnymi, dotyczącymi ochrony środowiska, regulującymi m.in. odzysk substancji i materiałów oraz energii z odpadów [1–7], nastąpił wzrost zainteresowania produkcją i wykorzystaniem paliw z odpadów. Tradycyjnym odbiorcą paliw, wytworzonych np. z opon samochodowych, odpadów drewna, tworzyw sztucznych oraz zużytych olejów, są cementownie. Prawo polskie dopuszcza termiczne przekształcanie ponad 80 rodzajów odpadów (innych niż niebezpieczne) w piecach cementowych i wapienniczych, kotłach energetycznych i przemysłowych oraz innych instalacjach i urządzeniach, określonych odpowiednimi przepisami [8].

Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów [9] określa pod pojęciem paliwa alternatywnego odpady palne z mechanicznej obróbki odpadów (np. obróbki ręcznej, sortowania, zgniatania, granulowania), nie ujęte w innych grupach, oznaczone kodem 191210. Aby uniknąć nieporozumień, inne odpady palne, wytworzone w wyniku fizyczno-chemicznej przeróbki odpadów, tj.:

– 190208\*: ciekłe odpady palne zawierające substancje niebezpieczne,

– 190209\*: stałe odpady palne zawierające odpady niebezpieczne,

– 190210: odpady palne inne niż oznaczone kodami 190208 lub 190209,

oraz wytworzone w wyniku mechanicznej obróbki odpadów, tj.:

– 191211\*: inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne,

określa się w niniejszej pracy mianem paliw wtórnych. Dla obu rodzajów paliw, tj. alternatywnych i wtórnych stosuje się natomiast ogólną nazwę – paliwa zastępcze.

Paliwo uzyskane z odpadów poddanych obróbce może z powodzeniem uzupełnić paliwa naturalne (węgiel, olej, drewno, biomasa), przy czym podstawowym celem spalania tego paliwa nie jest unieszkodliwienie jego składników, jak w wypadku spalania odpadów w spalarni, lecz odzyskanie zawartej w nim energii. Ponieważ w Polsce stopień rozwoju termicznych metod przekształcania odpadów w celu ich unieszkodliwienia należy do najniższych w Europie, należy prowadzić działania w kierunku zwiększenia możliwości wykorzystania odpadów do celów energetycznych. Z punktu widzenia użytkownika, np. cementowni, idealnym paliwem zastępczym byłoby takie paliwo, które ma możliwie najwyższą wartość opałową i niską zawartość składników szkodliwych, w tym metali ciężkich, metali alkalicznych oraz chlorowców. Nie mniej istotna jest stałość składu i ciągłość dostaw paliwa, co zapewnić mogą jego profesjonalni wytwórcy przestrzegający norm jakościowych, z uwzględnieniem

specyficznych wymagań każdego odbiorcy. Dotychczas paliwa z odpadów stosowane są głównie w cementowniach, przy czym potencjalnie zainteresowane są nimi także elektrownie, huty żelaza oraz przemysł wapienniczy.

Uchwalona w 2001 r. ustawa o odpadach [3] nie zawiera żadnych szczegółowych wymagań odnośnie wykorzystania odpadów do produkcji paliw, a jednocześnie paliwo uzyskane z odpadów pozostaje dalej odpadem [9]. Standardy jakościowe dla paliw produkowanych z odpadów umożliwiłyby wykazanie, że produkowane paliwo nie jest już odpadem, gdyż spełnia określone wymagania dla produktu pod nazwą „paliwo zastępcze określonego typu”.

W poniższej pracy przedstawiono przegląd warunków i norm technicznych określających wymagania stawiane paliwom z odpadów (mieszanych) oraz poszczególnym odpadom wykorzystywanym jako paliwa (pojedyncze, nieprzetworzone), głównie w cementowniach. Na podstawie dokonanego przeglądu zaproponowano klasyfikację i rodzaje parametrów niezbędnych do charakterystyki jakościowej standardowych paliw zastępczych z odpadów.

### Paliwa zastępcze w cementowniach

We wcześniejszych pracach autorów na temat materiałowego i energetycznego wykorzystania odpadów w przemyśle cementowym podkreślono szerokie rozpowszechnienie w skali światowej spalania odpadów lub wyprodukowanego z niego paliwa w piecach cementowych oraz podano udziały energii uzyskiwanej z odpadów w całkowitym jej zużyciu na wypalanie klinkieru w różnych krajach [10,11]. Poniżej przedstawiono bardziej szczegółowe dane dla krajów, w których sprecyzowano warunki, jakie muszą spełnić paliwa z odpadów, w zależności od ich przeznaczenia.

W Japonii do produkcji około 91 mln ton cementu rocznie wykorzystuje się około 25 mln ton odpadów, jako zamienników surowca (żużel hutniczy) lub paliwa (zużyte opony). Dodatkowo wskazuje się na możliwość zagospodarowania całej rocznej ilości wytwarzanych osadów ściekowych (1,48 mln ton suchej masy) jako paliwa oraz składnika cementu [12]. Przykłady warunków dotyczących jakości i odbioru odpadów przemysłowych stosowanych jako paliwa zastępcze przez japońskie cementownie przedstawiono w tabeli 1.

Z przeglądu danych dotyczących zużycia paliw zastępczych w szwajcarskim przemyśle cementowym wynika, że najczęściej wykorzystuje się rozpuszczalniki, zużyte oleje, opony i drewno [13]. Ograniczenia w stosowaniu odpadów dotyczą maksymalnych zawartości składników niebezpiecznych, tj. metali ciężkich oraz związków chlorowcoorganicznych, dla których określono następujące wartości maksymalne:

– PCB/PCT: <50 mg/kg,

– całkowita zawartość chlorowcopochodnych (jako Cl): <1,0%,

– PCDD/PCDF: <10 ngI-TEQ/kg.

Tabela 1. Warunki stawiane odpadom stosowanym jako paliwa zastępcze w cementowniach japońskich [12]

Rodzaj odpadów	Warunki odbioru odpadów przemysłowych	
	Jakość i właściwości	Rodzaje opakowań i sposób transportu do cementowni
Zużyte opony	Opony samochodowe wszystkich wymiarów, pocięte lub w całości	Luzem
Oleje odpadowe	Płynne lub maziste, mała zawartość części lotnych zawartość chloru <0,1% wartość opałowa >12,5 MJ/kg zawartość wody <20%	Cysterny (preferowane) lub beczki
Odpady rafineryjne, olej ciężki, nafta	Wartość opałowa >12,5 MJ/kg zawartość wody <25%	Cysterny z rozładunkiem pneumatycznym (preferowane) lub kontenery
Szlamy, osady	Zawartość chloru <0,1% zawartość wody <25%	Luzem, samochody samowyladowcze (kontrola wilgotności dla odpadów pylistych)
Drewno, tworzywa sztuczne	Zawartość chloru <0,1% zawartość wody <10% wymary <0,25x0,25x0,25 m	Samochody samowyladowcze lub kontenery

Tabela 2. Wymagania dotyczące jakości paliw zastępczych stawiane przez różne branże przemysłowe w Niemczech [14]

Przemysł	Postać paliwa	Wymiary mm	Wartość opałowa MJ/kg	Chlor %	Popiół %	Wilgotność %
Cementowy	luźna	10	>18	<1	<10	jak najmn.
Wapienniczy	luźna	10	>18	<1	<7	jak najmn.
Stalowy	brykiety	6	>18	<1,5	<10	<10
Dopuszczalne zakresy zawartości metali ciężkich, mg/kg						
ołów	miedź	cynk	chrom	nikiel	kadm	rtęć
100+400	100+1000	500+1000	100+150	100+200	5+15	2

W tzw. „Pozytywnej liście odpadów” [13], oprócz powyższych wartości, podaje się dopuszczalne zawartości 15 metali ciężkich w odpadach dla trzech możliwych zastosowań, tj. jako:

- paliwo (odniesione do wartości opałowej 25 MJ/kg),
- składnik klinkieru,
- składnik cementu.

W Niemczech w latach 80., w następstwie kryzysu paliwowe-go lat 1973/1974 i 1979/1980, podjęto różnorodne starania w celu pozyskania paliw z odpadów jako RDF (BRAM). Wybudowane zostały zakłady sortowania i przetwarzania odpadów komunalnych w paliwo zastępcze, dla którego wymagania jakościowe ustalili odbiorcy przemysłowi (tab. 2). Próby te nie doprowadziły jednak do znaczącego postępu w gospodarce odpadami i rozwoju produkcji wysokowartościowych paliw.

Wielostronne próby i doświadczenia w związku z wprowadzaniem rozporządzenia o opakowaniach i ustawy o gospodarce obiegowej [15,16], zainteresowanie różnych wytwórców odpadów ich wykorzystaniem, a także poszukiwania przemysłu cementowego i wapienniczego w celu pozyskania jednorodnych paliw występujących w dużych ilościach o gwarantowanej jakości, nadały tym pracom dodatkowego przyspieszenia. Ich celem było, aby poprzez podaż paliw zastępczych o małej zawartości szkodliwych składników i zapewnionej jakości, połączyć zagadnienia ekonomiczne i ekologiczne, a przez to uzyskać trwałą akceptację nowej generacji paliw zastępczych. W Niemczech

wprowadzono następującą klasyfikację i nazewnictwo paliw wtórnych (zamiennik paliw pierwotnych):

– EBS (*Ersatzbrennstoffe aus Sonderabfällen*) – zmieszane odpady do spalania (unieszkodliwiania przez spalanie, np. w piecu cementowym),

– SBS (*Sekundärbrennstoffe aus Siedlungsabfällen*) – paliwo zastępcze (substytut) z odpadów komunalnych; paliwo o wysokiej jakości, uzyskane na bazie celowo wydzielanych frakcji, np. z mieszanin odpadów komunalnych, podobnych do komunalnych, wielkogabarytowych,

– BPG (*Brennstoffe aus produktionsspezifischen Gewerbeabfällen*) – paliwo o wysokiej jakości, uzyskane ze specyficznych odpadów poprodukcyjnych przez obróbkę poszczególnych rodzajów odpadów lub ich grup.

Firma Trienekens (producent paliw zastępczych) opracowała własne klasy jakości paliw oznaczonych symbolami BPG i SBS. W tabeli 3 podano składniki do produkcji paliw z takich grup odpadów, jak papier, tworzywa sztuczne i włókna oraz zużyte wykładziny. Chodzi tu o odpady inne niż niebezpieczne, ubogie w składniki szkodliwe. Możliwość ich zastosowania jest zgodna z listą odpadów do energetycznego wykorzystania w cementowniach [16]. Wymagania jakościowe stawiane tym paliwom przedstawiono w tabeli 4. Określono ponadto dopuszczalne zawartości 17 metali ciężkich w poszczególnych rodzajach paliw.

Tabela 3. Rodzaje głównych składników odpadów do produkcji standardowych paliw zastępczych z odpadów

Paliwo BPG1 przemysł cementowy	Paliwo BPG2 przemysł cementowy	Paliwo BPG3 przemysł wapienniczy	Paliwo SBS2 przemysł cementowy
Pozostałości z produkcji papieru, papier fotograficzny, klisze papierowe, papier filtracyjny, ręczniki celulozowe, makulatura, papier woskowy	Odpady papierowe jak BPG1 oraz tworzywa sztuczne, żywice, poliakryl, poliamid, poliwęglan, poliester, poliolefiny, poliuretan, włókna, wykładziny	Tworzywa ubogie w składniki mineralne, żywice, poliakryl, poliamid, poliwęglan, poliester, poliolefiny, poliuretan	Wysokokaloryczne frakcje odpadów komunalnych, wielkogabarytowych, podobnych do komunalnych, przemysłowych, budowlanych

Tabela 4. Podstawowa charakterystyka jakościowa standardowych paliw zastępczych wg firmy Trienekens [16]

Parametr	Paliwo BPG1	Paliwo BPG2	Paliwo BPG3	Paliwo SBS2
Wartość opałowa, MJ/kg	18+20	20+24	25+31	20+25
Wilgotność, %	<35	<20	<10	<25
Popiół, %	<15	<15	<8	<25
Chlor, %	<1	<1	<1	<1,5
Fluor, %	<0,05	<0,05	<0,05	<0,1
Siarka, %	<0,2	<0,3	<0,5	<1

Kompleksowe zarządzanie jakością paliw zastępczych, począwszy od wytwórcy odpadów, poprzez wytwórców paliw, aż do końcowej kontroli przez odbiorcę paliw, tj. np. podczas dostawy do zakładu cementowego lub wapienniczego, stanowi podstawę do akceptacji paliw typu BPG i SBS i ich pomyślnego wykorzystywania. Zakres kontroli odpadów u ich wytwórcy jest bardzo szeroki, jednak jest niezbędny w związku z udzielanymi gwarancjami jakości paliw przez producentów wykorzystujących te odpady.

Paliwa typu BPG1, BPG2 i SBS zostały zastosowane z powodzeniem w paleniskach pierwotnych w piecach obrotowych cementowni stosujących metody mokrą, suchą i półsuchą, a paliwo BPG3 także w piecach wapiennicznych. Nie stwierdzono, aby w wyniku stosowania paliwa BPG nastąpiła zmiana profilu temperaturowego w piecu przy optymalnej technice podania paliwa, pogorszenie jakości klinkieru lub wapna, czy też wzrost emisji zanieczyszczeń do powietrza. Spełnione były wymagania określone przez TA Luft [17] oraz 17. BImSch [18] w odniesieniu do pyłów, metali ciężkich, HCl, HF i substancji organicznych. Stężenia SO<sub>2</sub> oraz NO<sub>x</sub> były znacznie niższe od dopuszczalnych wg TA-Luft. Na bazie dotychczasowych doświadczeń możliwy jest rozwój dalszych rodzajów paliw z wydzielonych wysokokalorycznych

frakcji odpadów mieszanych, np. komunalnych, przemysłowych i wielkogabarytowych. Tabela 5 zawiera porównanie zawartości pierwiastków śladowych w wyprodukowanych paliwach oraz węgla ze szwajcarskim standardem Buwal, w odniesieniu do ich wartości opałowej.

Jako standardowe wartości opałowe przyjęto:

- węgiel: 26 MJ/kg,
- paliwo BPG2: 23,5 MJ/kg,
- paliwo BPG3: 28 MJ/kg.

Paliwo BPG2 zawiera wyraźnie więcej Cu, Sb i Zn oraz znacznie mniej As, Be, Co, Mn, Mo, Pb i V niż węgiel. Jest w nim także mniej chromu i rtęci niż w węglu. W wypadku paliwa BPG3 tylko zawartości antymonu i cynku są wyższe niż w węglu. Miedź, antymon, cyna i cynk, jako nietopne pierwiastki zostają zatrzymane w procesie wypalania cementu, a ich udziały w emisji do powietrza nie przekraczają 0,1% początkowej zawartości. Metale te zostają zatrzymane w cemencie. Także suma metali jest niższa w paliwach niż w węglu. Wartości zalecane przez Buwal [16] są spełnione przez obydwa paliwa, z wyjątkiem antymonu. Analiza tych danych wykazuje niezbicie, że stosowanie standardowych paliw zastępczych BPG2 i BPG3 nie powoduje zwiększenia emisji

Tabela 5. Zawartość metali w standardowych paliwach zastępczych, węgla oraz wg standardu Buwal [16]

Metal	Paliwo BPG2 (Trienekens) mg/MJ	Paliwo BPG3 (Trienekens) mg/MJ	Węgiel (Kautz) mg/MJ	Odpady (Buwal) mg/MJ
Arsen	<0,07	<0,08	0,52	0,6
Beryl	<0,01	<0,01	0,06	0,2
Kadm	<0,6	<0,04	<0,08	0,08
Kobalt	<0,07	<0,06	0,64	0,8
Chrom	0,72	<0,36	1,02	4
Miedź	4,46	1,21	1,27	4
Rtęć	<0,01	<0,01	<0,02	0,02
Mangan	<1,09	<0,57	4,81	–
Molibden	<0,12	<0,12	0,53	–
Nikiel	<0,34	<0,18	1,73	4
Ołów	<1,31	<0,53	2,62	8
Antymon	<0,49	<0,87	<0,03	0,2
Selen	<0,06	<0,06	<0,07	0,2
Cyna	<0,46	<0,42	–	0,4
Tellur	<0,03	<0,03	<0,04	–
Tal	<0,04	<0,03	<0,15	0,12
Wanad	<0,20	<0,11	<2,88	4
Cynk	8,0	3,97	3,12	16
Suma bez Mn	<17,98	<8,25	<19,59	–
Suma bez Mn, Mo, Te	<17,19	<7,95	–	42,62

Tabela 6. Wyniki badań jakości 63 próbek paliw zastępczych [16]

Parametr, jednostka	Minimum	Maksimum	Średnia	Percentyl 90	Zalecana wartość praktyczna	Zalecana wartość maksymalna
Wartość opałowa, kJ/kg	9033	31800	21300	31400	>18000	>18000
Wilgotność, %	2	39	16	34	<15	<15
Chlor, %	0,01	4,32	0,44	0,77	0,7	1,5
Metale ciężkie klasy I						
Kadm, mgCd/kg	0,2	21	1,9	9,5	3	9
Rtęć, mgHg/kg	0,1	2	0,4	1,0	0,7	2
Tal, mgTl/kg	0,1	1	0,3	0,5	0,8	2
Metale ciężkie klasy II						
Arsen, mgAs/kg	0,5	10	3	6	4	8
Kobalt, mgCo/kg	1,0	25	4	11	6	12
Nikiel, mgNi/kg	6	230	59	130	60	160
Selen, mgSe/kg	1	174	4		20	
Tellur, mgTe/kg	0,5	6	4	4	4	8
Metale ciężkie klasy III						
Antymon, mgSb/kg	2	240	8	102	15	45
Ołów, mgPb/kg	24	470	120		260	
Chrom, mgCr/kg	13	660	200	356	100	300
Miedź, mgCu/kg	27	3700	250	1480	200	600
Mangan, mgMn/kg	57	763	160	471	300	600
Wanad, mgV/kg	1	27	7	19	10	30
Cyna, mgSn/kg	4	480	27	74	60	120

zanieczyszczeń do powietrza, ani pogorszenia jakości klinkieru. Podkreślić należy niskie emisje związków siarki i azotu. Ponadto popiół z paliwa BPG2 zawiera w ilości do ok. 85% masy składniki niezbędne do wytworzenia klinkieru ( $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SO_3$ ), tj. więcej niż np. węgiel brunatny, stosowany także jako paliwo w cementowniach. Przy średniej masowej zawartości popiołu w paliwie BPG2 na poziomie około 8,5%, użycie jednej tony tego paliwa pozwala zaoszczędzić około 80 kg mączki surowcowej.

Wyniki badań 63 próbek paliw zastępczych wyprodukowanych w Niemczech zawiera tabela 6. Badaniom poddano paliwa uzyskane z mieszanych odpadów komunalnych, różnego pochodzenia i wyprodukowane różnymi metodami, co powoduje szeroki zakres zmienności poszczególnych parametrów.

W wyniku przeróbki w różnych liniach technologicznych (np. separacja metali, separacja powietrzna itd.) można uzyskać paliwa o wyrównanej jakości i o zmniejszonej zawartości składników szkodliwych.

Niemieckie Stowarzyszenie Paliw Alternatywnych (*Bundsgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe e. v.*), istniejące od 1999 r., postawiło sobie za cel sformułowanie wymagań jakościowych dla paliw zastępczych, które zapewniłyby nieszkodliwe dla środowiska wykorzystanie energii tych paliw w obiektach innych niż spalarnie odpadów. Kontrola jakości procesów wytwarzania paliw (mających znak jakości RAL) prowadzona przez ich wytwórców zapewni odpowiednią jakość paliw. Zgodnie z przyjętymi założeniami, zostaną określone wymagania dla poszczególnych zastosowań paliw. Stowarzyszenie zapowiada ponadto opracowanie zasad poboru próbek, analityki i oceny wyników.

Zamierza się, aby występujące (pomimo obróbki i związanej z tym homogenizacji odpadów) wahania jakościowe paliw oceniać nie tylko na podstawie pojedynczych próbek, ale

w dłuższym – określonym – przedziale czasu. Podstawą do oceny mają być wartości praktyczne, które nie mogą być przekroczone przez wartości średnie (np. przez medianę) wyników z określonego przedziału czasu. Dodatkowo zostaną także ustalone wartości maksymalne, które również w określonym przedziale czasu nie mogą być przekroczone w danych warunkach.

Austriacka cementownia Hans Haschek AG w Gmund w zezwoleniu na spalanie ciekłego paliwa zastępczego, złożonego z odpadów z produkcji olejów mineralnych, szlamów olejowych, rozpuszczalników nie zawierających chlorowcopochodnych oraz odpadów farb i lakierów, otrzymała następujące – graniczne – wartości składników szkodliwych w pojedynczych dostawach odpadów [19,20]:

- PCB:  $\leq 80$  mg/kg,
- ołów:  $\leq 5000$  mgPb/kg,
- rtęć:  $\leq 2$  mgHg/kg,
- tal:  $\leq 10$  mgTl/kg,
- kadm:  $\leq 60$  mgCd/kg,
- fluor:  $\leq 600$  mgF/kg,
- siarka:  $\leq 5\%$  (S),
- chlor:  $\leq 1\%$  (Cl),
- azot:  $\leq 5\%$  (N),

natomiał paliwo w zbiorniku retencyjnym (wymieszane i uśrednione) powinno spełniać następujące warunki:

- zawartość wody:  $\leq 20\%$ ,
- wartość opałowa:  $\geq 15$  MJ/kg.

Ciekłe paliwo dostarczane jest do palnika głównego, natomiast wraz z paliwem wtórnym spalane są rozdrobnione opyny, w ilości pokrywającej 17% zapotrzebowania energii. W związku z uzyskaniem zezwoleniem konieczne są badania każdej dostawy odpadów, stąd jedna analiza przypada na 22+25 ton dostarczonych odpadów. Wraz ze wzrostem ilości

dostarczanych odpadów liczba analizowanych próbek wzrosła z 228 w 1990 r. do 729 w 1993 r. Tak duża liczba analiz nie byłaby potrzebna w wypadku standaryzacji jakości paliw i ich przygotowania zgodnie z tymi standardami.

W pracy [22] zaproponowano określone nazewnictwo oraz standardy jakościowe dla paliw zastępczych, wytworzonych z odpadów niebezpiecznych oraz innych niż niebezpieczne.

#### **Paliwo stałe rozdrobnione (PAS-r)**

Według pierwotnych zamierzeń, produkcja tego paliwa miała ograniczyć się do mechanicznego rozkruszenia dużych elementów z tworzyw sztucznych do granulatu o średnicy do 1 mm. Obecnie produkcja tego paliwa polega na dwustopniowym mechanicznym rozdrabnianiu głównie odpadów tworzyw sztucznych, papieru, tektury, tekstyliów, kabli, taśm itp. Wymagane parametry graniczne tego paliwa są następujące:

- średnia wartość opałowa (z 1 doby):  $\geq 11,7$  MJ/kg,
- średnia zawartość siarki (z 1 doby):  $\leq 2,5\%$ ,
- średnia zawartość chloru i chlorowców (z 1 doby):  $\leq 0,3\%$ ,
- zawartość rtęci:  $\leq 10$  mgHg/kg,
- zawartość kadmu, rtęci, talu:  $\leq 100$  mg/kg,
- granulacja:  $\leq 10$  mm.

#### **Paliwo płynne olejowe (PAP-o)**

Produkcja paliwa polega na mieszanii w odpowiednich proporcjach odpadów olejowych gromadzonych selektywnie lub wydzielonych z mieszanin odpadów. Są to mieszaniny węglowodorów zawartych w substancjach olejopochodnych, jak np. zużyte oleje silnikowe i hydrauliczne, paramazut itp. Jest to paliwo o niejednorodnym składzie, wynikającym z niejednorodności surowców, którego parametry graniczne są następujące:

- średnia wartość opałowa (z 7 dób):  $\geq 14$  MJ/kg,
- dolna granica (dostawy dobowe):  $11,7$  MJ/kg,
- zawartość osadów:  $\leq 30\%$ ,
- zawartość popiołu:  $< 5\%$ .

#### **Paliwo płynne rozpuszczalnikowe (PAP-r)**

Jego produkcja polega na mieszanii w odpowiednich proporcjach odpadowych rozpuszczalników gromadzonych selektywnie i wydzielonych z ciekłych odpadów zmieszanych. Jest to niejednorodna mieszanina węglowodorów zawartych w rozpuszczalnikach organicznych o następujących parametrach granicznych:

- średnia wartość opałowa (z 7 dób):  $\geq 24$  MJ/kg,
- minimalna wartość opałowa (dostawy dobowe):  $16$  MJ/kg,
- zawartość siarki:  $\leq 2,5\%$ ,
- zawartość wody:  $\leq 10\%$ ,
- zawartość osadów:  $\leq 30\%$ ,
- średnia zawartość chloru i chlorowców (z 7 dób):  $\leq 2\%$ ,
- średnia zawartość chloru i chlorowców (z 1 doby):  $\leq 3\%$ ,
- temperatura zapłonu:  $> -10$  °C.

#### **Paliwo stałe impregnowane (PAS-i)**

Mieszanina odpadów stałych (osady i odpady stałe) jest rozdrabniana i po dodaniu odpadów ciekłych mieszana z sorbentami (pyły drzewne, bawełniane, tytoniowe, trociny). Wyjściowe surowce paliwo poddawane jest usuwaniu części metalowych i frakcji ponadwymiarowej, która po granulacji jest zwracana na początek linii produkcyjnej. Paliwo w postaci suchego granulatu o średnicy granulek do 10 mm jest

jednorodną mieszaniną pod względem granulometrycznym, mogącą jednak wykazywać niejednorodny skład chemiczny ze względu na niejednorodność surowców. Jego parametry graniczne są następujące:

- średnia wartość opałowa (z 7 dób):  $\geq 14$  MJ/kg
- minimalna wartość opałowa (dostawy dobowe):  $11,7$  MJ/kg,
- zawartość siarki:  $\leq 2,5\%$ ,
- zawartość wody:  $\leq 30\%$ ,
- zawartość popiołu (z wyłączeniem substancji wchodzących w skład klinkieru):  $\leq 5\%$ , maksymalnie  $15\%$ ,
- średnia zawartość chloru i chlorowców (z 7 dób):  $\leq 0,2\%$ ,
- średnia zawartość chloru i chlorowców (z 1 doby):  $\leq 0,3\%$ ,
- zawartość metali ciężkich:  $\leq 2500$  mg/kg,
- granulacja:  $\leq 10$  mm.

#### **Klasyfikacja paliw z odpadów**

Biorąc pod uwagę rodzaje produkowanych i wykorzystywanych paliw z odpadów, proponuje się ich podział na następujące grupy:

##### ♦ zależnie od konsystencji:

- paliwa stałe,
- paliwa ciekłe,

♦ zależnie od klas szkodliwości odpadów użytych do produkcji paliw:

- paliwa z odpadów niebezpiecznych,
- paliwa z odpadów innych niż niebezpieczne,

##### ♦ zależnie od charakteru:

- paliwa standardowe,
- paliwa specjalne.

Dodatkowo proponuje się podział paliw stałych na:

- rozdrobnione (drobnoziarniste i gruboziarniste),
- impregnowane (odpady stałe nasączone odpadami ciekłymi),
- wielkogabarytowe (opony, odpady pakowane np. w drumach, belowane),

oraz podział paliw ciekłych na:

- olejowe,
- rozpuszczalnikowe,
- mieszane.

W zależności od wartości opałowej, paliwa ciekłe można podzielić na:

- paliwa wysokokaloryczne (wartość opałowa  $> 30$  MJ/kg),
- pozostałe paliwa (wartość opałowa  $< 30$  MJ/kg).

Ten ostatni podział wiąże się z warunkami termicznego przekształcania odpadów ciekłych łatwo palnych, nie zawierających PCB lub PCP, wynikającymi z rozporządzenia Ministra Gospodarki w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów [21].

Paliwa rozpuszczalnikowe można podzielić na dwie grupy:

- paliwa o zawartości związków chlorowanych  $< 1\%$  (standardowe),
- paliwa o zawartości związków chlorowanych  $\leq 3\%$  (specjalne).

Podział na paliwa standardowe i specjalne wiąże się z składem paliwa, przy czym paliwa standardowe powinny spełniać ustalone dla nich standardy jakościowe. Niektóre odpady używane jako paliwa odbiegają składem chemicznym

od przyjętego standardu jakościowego. Przykładowo, opony mogą zawierać cynk w znacznie większych ilościach niż 2500 mgZn/kg, lecz taka zawartość cynku nie dyskwalifikuje opon jako paliwa alternatywnego, które ma charakter paliwa specjalnego.

Możliwa jest następująca klasyfikacja odpadów oraz surowców zastępczych i paliw zastępczych wg kryterium ich szkodliwości:

- niebezpieczne (w szczególności paliwa olejowe, rozpuszczalniki, impregnowane), zawierające minimum jeden odpad zaliczany do niebezpiecznych na podstawie katalogu odpadów oraz załączników nr 2, 3 i 4 do ustawy o odpadach (nie dopuszcza się rozcieńczania odpadów niebezpiecznych w celu spełnienia kryterium dla odpadów innych niż niebezpieczne),

- inne niż niebezpieczne (głównie paliwa rozdrobnione oraz paliwa z odpadów komunalnych, np. RDF, INBRE, Stablat),

oraz według ich wartości opałowej:

- paliwa niskokaloryczne:  $11+(17)18$  MJ/kg,
- paliwa średniokaloryczne:  $(17)18+24$  MJ/kg,
- paliwa wysokokaloryczne:  $>24$  MJ/kg,

przy czym przyjęto następujące wartości progowe:

- 11 MJ/kg, jako wartość minimalną wg przepisów niemieckich,

- 17(18) MJ/kg, jako wartość minimalną wg wstępnych propozycji Unii Europejskiej,

- 24 MJ/kg, jako średnią wartość opałową węgla kamiennego.

W ocenie warunków stosowania paliw zastępczych powinno się brać pod uwagę miejsce i sposób wprowadzenia paliwa do instalacji pieca cementowego.

### Propozycja standaryzacji paliw z odpadów

Gwarantem jakości paliw zastępczych powinien być ich profesjonalny producent i dostawca, dysponujący własną instalacją do produkcji paliw wraz z zapleczem laboratoryjno-technologicznym, zdolnym do kompleksowej kontroli laboratoryjnej jakości odpadów, doboru optymalnych składów mieszanek paliwowych i kontroli jakości gotowego paliwa. Instalacja ta powinna spełniać wymagania wynikające z zasady tzw. najlepszej dostępnej techniki (*Best Available Technology*) i uzyskać pozwolenie zintegrowane. Standardy jakościowe mogą być ustalane przez:

- Polski Komitet Normalizacyjny, jako Polska Norma do szerokiego stosowania,

- poszczególnych wytwórców paliw zastępczych, w postaci norm zakładowych lub branżowych,

- użytkowników paliw zastępczych, w postaci wymagań stawianych paliwom z punktu widzenia procesów technologicznych, w których spalane są te paliwa,

- stowarzyszenie wytwórców i użytkowników paliw zastępczych, w postaci norm branżowych lub wymagań stawianych paliwom.

Gwarantowana jakość każdej partii paliwa zastępczego, dostarczanego np. do cementowni przez dostawcę, jest zasadniczym czynnikiem zapewniającym bezpieczeństwo procesu produkcyjnego, jakość cementu produkowanego w cementowni oraz przestrzeganie przez nią wymagań emisyjnych. Ogranicza to zakres kontroli jakości paliwa przez cementownię tylko do okresowych analiz sprawdzających [15,20]. Stosowanie gwarantowanego paliwa zastępczego powinno ułatwić cementowni uzyskanie pozwoleń emisyjnych oraz ich zmiany w celu dostosowania do nowych typów paliw.

Odpany mogą być stosowane w przemyśle cementowym jako surowce zastępcze (alternatywne) typu mineralnego lub mineralno-organicznego oraz paliwa zastępcze. W piecu cementowym mogą być ponadto unieszkodliwiane palne odpady niebezpieczne lub inne niż niebezpieczne, nie mające cech paliw zastępczych. W każdym z wymienionych wypadków zastosowania odpadów w procesie termicznego przekształcania w piecu cementowym, można wyróżnić główny oraz wtórny cel tego przekształcania. Główny cel to recykling (wykorzystanie materiałowe, surowcowe), odzysk energii oraz unieszkodliwianie termiczne, natomiast cele wtórne to recykling pozostałości po odzysku energii lub termicznym unieszkodliwianiu albo termiczne unieszkodliwianie organicznej części odpadów.

W tabeli 7 przedstawiono kryteria klasyfikacji procesów odzysku lub unieszkodliwiania odpadów w piecach cementowych. Kryteria te mają charakter wstępnej propozycji do dyskusji, w wyniku której możliwe będzie ich przyjęcie lub modyfikacja przez obie zainteresowane strony, tj. przemysł cementowy oraz przemysł przetwórstwa odpadów (w szczególności producenci paliw zastępczych). Interesy obu stron są w zasadzie zbieżne (zapewnienie korzystnego dla obu stron wykorzystania lub unieszkodliwiania odpadów w piecach cementowych), jednak mogą znacznie różnić się w szczegółach. Należy przyjąć, że przemysł cementowy jest zainteresowany odpadami o najwyższej jakości, tj. najwyższej kaloryczności i najmniejszej zawartości składników szkodliwych oraz możliwie najwyższej zawartości składników użytecznych dla wsadu cementowego w mineralnej frakcji odpadów. Branża przetwórstwa odpadów będzie zainteresowana możliwością użycia jak najszerzej grupy odpadów, które po zmieszaniu dadzą paliwo zastępcze lub surowiec zastępczy, możliwy do zaakceptowania przy nieco obniżonych kryteriach. Tabela 7 zawiera dwa zasadnicze, z punktu widzenia procesu technologicznego produkcji cementu, kryteria jakościowe:

- wartość opałowa,

- zawartość głównych składników wsadu cementowego ( $\text{SiO}_2+\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Tabela 7. Kryteria klasyfikacji procesów odzysku lub unieszkodliwiania odpadów w piecach cementowych

Główny cel przekształcania	Recykling R4	Recykling R14	Unieszkodliwianie termiczne D10	Odzysk energii R1
Wtórny cel przekształcania	–	Unieszkodliwianie termiczne części organicznych D10	Recykling pozostałości po unieszkodliwianiu R5	Recykling pozostałości po odzysku energii R11
Definicja odpadu	Mineralny surowiec zastępczy (alternatywny)	Surowiec zastępczy (alternatywny)	Palny odpad	Paliwo zastępcze (alternatywne)
$\text{SiO}_2+\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$	>70%	>70%	–	–
Wartość opałowa	0	<6 MJ/kg	6+11 MJ/kg	>11 MJ/kg

Graniczną wartość opałową 6 MJ/kg ustalono jako minimalną dla spalania autotermicznego, a wartość 11 MJ/kg jako minimalną do uznania odpadu za paliwo zastępcze, spełniające wymagania odzysku energii (wg kryteriów niemieckich). Wartość 11 MJ/kg daje możliwość szerokiego wykorzystania wybranych frakcji odpadów komunalnych do produkcji paliwa zastępczego.

Przyjęcie minimalnej sumarycznej zawartości głównych składników mineralnych na poziomie 70% oznacza brak akceptacji dla recyklingu niepalnych lub słabo palnych odpadów, nie stanowiących zastępczej bazy surowcowej do produkcji cementu. Ogólnym założeniem jest, że mineralne surowce zastępcze są składnikiem mączki surowcowej, natomiast pozostałe surowce zastępcze, odpady palne oraz paliwa zastępcze są podawane do instalacji pieca cementowego.

Dalszym kryterium oceny jakości odpadów, w kontekście ich przydatności do odzysku lub unieszkodliwiania w piecu cementowym, powinna być zawartość składników szkodliwych, a w szczególności chloru (w różnych postaciach) oraz metali ciężkich. Tak więc proponuje się, aby pełny zakres analityczny obejmował następujące oznaczenia:

- zawartość chloru w suchej masie (w tym w związkach chlorowcoorganicznych przeliczonych na Cl, z możliwością ustalenia wyższych zawartości dla paliw specjalnych), maksymalnie 1,0%,

- zawartość metali ciężkich (z wyodrębnieniem metali lotnych, takich jak rtęć, kadm i tal) oraz pozostałych (średnio- i trudnoletnych), które są rutynowo oznaczane w szeroko pojętych elementach środowiska (ołów, chrom, miedź, cynk, mangan i nikiel).

Problem rtęci jest szczególnie rozpoznany i traktowany jako krytyczny dla bezpieczeństwa ekologicznego cementowni. Rtęć jest obecna w węglu kamiennym (1 mgHg/kg), będącym głównym paliwem pierwotnym dla cementowni. Dopuszczalna zawartość rtęci w różnych standardach jakościowych paliw zastępczych przyjmowana jest w zakresie 1÷10 mgHg/kg, jednak w większości są one na poziomie 2÷5 mgHg/kg. Sumę Hg+Cd+Tl przyjmuje się natomiast w zakresie 5÷10 mg/kg. Proponuje się przyjęcie wartości maksymalnej dla rtęci 5 mgHg/kg oraz dla sumy Hg+Cd+Tl na poziomie 10 mg/kg. Wartości te powinny zostać zweryfikowane przez badania jakościowe produkowanych profesjonalnych paliw zastępczych.

Dla mineralnych surowców zastępczych, stosowanych w ramach recyklingu materiałowego jako składniki mączki surowcowej, poziom zawartości w nich metali (Hg+Cd+Tl) nie powinien przekroczyć zawartości tych metali w surowcach pierwotnych. Dla pozostałych metali ciężkich przyjmowane są dwa zasadnicze sposoby określania ich dopuszczalnych zawartości, tj. albo jako sumy metali (w szczególności Pb+Cr+Cu+Zn+Mn+Ni) albo dla poszczególnych metali ciężkich odrębnie. W obecnej wstępnej fazie rozpoznania jakości paliw zastępczych proponuje się przyjęcie wartości sumarycznej Pb+Cr+Cu+Zn+Mn+Ni na poziomie 2500 mg/kg, z założeniem dalszej jej weryfikacji. Takie zawartości metali proponowane są także dla mineralnych surowców zastępczych.

Regularna kontrola jakości paliw po stronie wytwórcy paliw powinna obejmować pełny zakres oznaczeń, który gwarantowałby określony skład i właściwości paliwa, natomiast użytkownik prowadziłby wyłącznie okresowe analizy weryfikujące dane podane przez wytwórcę paliwa.

## Podsumowanie

Zagadnienie standaryzacji paliw zastępczych z odpadów może wzbudzać wiele kontrowersji co do jednorodności oraz powtarzalności składu paliwa wytwarzanego z różnych odpadów, mieszanych w różnych proporcjach. Rozwiązanie tego problemu jest względnie proste w wypadku stosowania paliw z jednego rodzaju odpadów (np. opon samochodowych, choć wśród nich także występują znaczne różnice składu chemicznego) oraz znacznie trudniejsze przy mieszaninach. Wówczas tylko profesjonalny wytwórca paliw, dysponujący odpowiednim zapleczem technicznym, upora się z tym problemem. Podczas produkcji paliw z odpadów najistotniejsze są dwa zasadnicze czynniki, tj. minimalizacja zawartości składników szkodliwych i zapewnienie wymaganej jakości paliwa. Minimalizacja zawartości składników szkodliwych w odpadach komunalnych, przeznaczonych do produkcji paliw, ma miejsce w różnych etapach gospodarki odpadami, tj.:

- w miejscu wytwarzania odpadów, przez wydzielenie odpadów niebezpiecznych z ogólnego strumienia odpadów i ich przekazywanie do miejsc odrębnej zbiórki,

- podczas wstępnego sortowania w zakładzie przeróbki odpadów (w tzw. płaskim bunkrze), gdzie z odpadów mogą być wybierane szkodliwe materiały (np. akumulatory, lampy rtęciowe itp.),

- w procesie właściwej przeróbki odpadów na paliwo poprzez wydzielenie elementów metalowych, a następnie frakcji o niskiej kaloryczności.

W efekcie tych operacji wzrasta sucha masa i wartość opałowa odpadów, a jednocześnie zmniejsza się zawartość metali ciężkich. Należy podkreślić, że optymalnie zaplanowana i realizowana strategia gospodarki odpadami, której jednym z kluczowych elementów jest wytwarzanie paliw z odpadów, jest istotnym czynnikiem pozyskania odpadów w odpowiedniej ilości i jakości do produkcji paliwa. Według obecnego stanu prawnego [3], spalanie paliw zastępczych z odpadów w instalacjach innych niż spalarnie zaliczane jest do procesów odzysku energii z odpadów (R1). Według katalogu odpadów do paliw zastępczych zalicza się odpady oznaczone kodami 191210 i 190210 (palne odpady inne niż niebezpieczne) oraz kodami 190208\*, 190209\* i 191211\* (palne odpady niebezpieczne). Istotne znaczenie w rozwoju metod energetycznego wykorzystania odpadów miałoby uznanie energii odzyskiwanej z odpadów jako pochodzącej ze źródła niekonwencjonalnego.

Przedstawiona propozycja klasyfikacji odpadów, mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle cementowym jako surowce zastępcze i paliwa zastępcze oraz poddawanych unieszkodliwianiu przez termiczne przekształcanie, powinna – po dyskusji – zaowocować opracowaniem branżowego lub zakładowego dokumentu normalizacyjnego pt. „Jakość surowców i paliw zastępczych dla przemysłu cementowego”. Standaryzacja paliw zastępczych przyczyni się do rozwoju metod przetwarzania odpadów w paliwa oraz ułatwi korzystanie z paliw ich użytkownikom, a zwłaszcza uzyskiwanie zezwoleń na stosowanie paliw w celu odzysku energii.

## LITERATURA

1. Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz. U. nr 62, poz. 627).
2. Ustawa z 27 lipca 2001 r. o wprowadzeniu ustawy prawo ochrony środowiska, ustawy o odpadach oraz o zmianie niektórych ustaw (Dz. U. nr 100, poz. 1085).
3. Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. nr 62, poz. 628).

4. Ustawa z 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych (Dz. U. nr 63, poz. 638).
5. Ustawa z 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej (Dz. U. nr 63, poz. 639).
6. Ustawa z 13 września 1996 r. o utrzymaniu czystości i porządku w gminach (Dz. U. nr 132, poz. 622), znowelizowana przez ustawę wprowadzającą z 27 lipca 2001 r. (Dz. U. nr 100, poz. 1085).
7. Ustawa z 19 grudnia 2002 r. o zmianie ustawy o odpadach oraz niektórych innych ustaw. Dz. U. nr 7, poz. 78.
8. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 29 stycznia 2002 r. w sprawie rodzajów odpadów innych niż niebezpieczne oraz rodzajów instalacji i urządzeń, w których dopuszcza się ich termiczne przekształcanie. (Dz. U. nr 18, poz. 176).
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112, poz. 1206).
10. R. SZPADT, M. SEBASTIAN: Ersatzbrennstoffe im Kontext des neuen Abfallwirtschaftsrechts in Polen. 63 Darmstädter Seminar "Auswirkungen der Verordnung über die umweltträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen", Darmstadt 2001.
11. M. SEBASTIAN, R. SZPADT: Materiałowe i energetyczne wykorzystanie odpadów w przemyśle cementowym. Mat. konf. „Międzynarodowe Forum Gospodarki Odpadami”, PZITS, Piła-Poznań 2001.
12. H. UCHIKAWA: Aktualne problemy w produkcji cementu. CWG, 1993, nr 3.
13. D. NEGER: Entsorgung von Abfällen in Zementwerken. VDI Seminar Nr. 43-59-10, BAT und preisorientierte Dioxin/Gesamtemissionsminimierungstechniken. München 1998.
14. R. JESCHAR: Bewertung von Sekundärbrennstoffen aus kommunalen Abfall- und Reststoffen nach dem ORFA-Verfahren. W: Paliwa z odpadów. Helion, Gliwice 1997.
15. A. HARTING: Übergreifende Qualitätssicherungsmaßnahmen bei der Produktion und dem Einsatz von festen Sekundärbrennstoffen. VDZ-Kongress, Düsseldorf 2002.
16. T. GLORIUS: Aufbereitung von hochkalorischen Stoffströmen zu Sekundärbrennstoffen. W: Bio- und Restabfallbehandlung IV. Witzenhausen Institut, Witzenhausen 2000.
17. TA Luft. Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes Immissionsschutzgesetz in der Fassung vom 27 Februar 1996. GMBI, S. 95.
18. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes Immissionschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe – 17 BImSchV) vom 23 November 1990. BGBl, IS 2545, ber, S. 2832, Änderungen 1999 BGBl, IS, 186, 2000 BGBl, IS 632.
19. P. LIEBL, W. GERGER: Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärbrennstoffen. ZKG, 1993, Nr. 10.
20. W. GERGER: Spezialisierte Kontrolltechniken beim Einsatz von Sekundärstoffen. ZKG, 1994, Nr. 10.
21. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów. Dz. U. nr 37, poz. 339.
22. J. CORU: Program „SUWO” dotyczący produkcji paliw alternatywnych w Wierzbicy. Mat. sem. „Paliwa w przemyśle cementowym”, Zrzeszenie Przemysłu Cementowego i Wapienniczego, Kamień 1999.

**Szpadt, R., Sebastian, M. Quality Assurance Measures for Secondary Fuels from Solid Wastes. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 1, pp. 31–38.**

**Abstract:** The processing and reuse of single and mixed wastes as secondary fuels requires strict measures to be taken because of the potential emissions of pollutants. And this includes quality assurance not only for secondary fuels from mixed wastes, but also for single wastes that are in use as fuel substitutes. The formulation of strict quality assurance measures will primarily enhance the processing of solid wastes for their utilization as secondary fuels. Such regulations will also be of benefit to the users, especially to those applying for a licence to make use of secondary fuels for energy recovery. The objective of our study was to establish the quality assurance scheme for waste-derived fuels used in cement mills (which are now the main buyers of these products). Based on an overview of the types and properties of the secondary fuels used in large amounts by

the cement mills in different countries, a classification was proposed, which involved the following criteria: consistence, calorific value and content of hazardous components. A comparison of relevant data showed that the demands made on these fuels differed from one cement mill to another. This holds both for the minimal calorific value and for the hazardous components. When used as substitute fuel, wastes of inadequate energy efficiency and chemical parameters may seriously disturb the clinker burning process by decreasing its temperature, thus abating the quality of the cement. Quality assurance for the wastes to be used as fuels, especially the one pertaining to the hazardous components, is troublesome and expensive. Cement mills will therefore give preference to secondary fuels with quality assurance certificates, made by professionals capable of assuring an appropriate chemical composition and adequate calorific values.

**Keywords:** Solid wastes, secondary fuels, cement mills.