

*Leokadia Róg**, *Witold Wawrzynkiewicz**, *Katarzyna Hamala**,
*Przemysław Rompalski**, *Monika Solik**

WYZNACZANIE DOKŁADNOŚCI POBIERANIA I PRZYGOTOWYWANIA PRÓBEK ANALITYCZNYCH BIOPALIW I STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH

Streszczenie

Wzrost udziału biopaliw i stałych paliw wtórnych jako źródeł energii w bilansie paliwowo-energetycznym przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania i do oszczędzania zasobów surowców energetycznych oraz do redukcji ilości wytwarzanych odpadów.

W Polsce, coraz częściej spala się biomasę i stałe paliwa wtórne z węglem, jako mieszanki energetyczne. Istnieje zatem potrzeba opracowania szczegółowych procedur w zakresie pobierania i przygotowywania próbek biopaliw i stałych paliw wtórnych. W procedurach tych powinno być uwzględnione różnicowanie tych paliw pod względem jakości, uziarnienia i zagęszczenia.

W artykule przedstawiono wytyczne dotyczące sposobu pobierania próbek do badań fizykochemicznych i określania dokładności pobierania. W celu zoptymalizowania sposobu opróbowania biomasy lub stałych paliw wtórnych wykonano badania wpływu uziarnienia, wielkości i liczby próbek pierwotnych na precyzję opróbowania.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przypadku większości biopaliw stałych i stałych paliw wtórnych optymalna liczba próbek pierwotnych, które należy pobrać z partii do 1000 t, powinna wynosić minimum 36, w przypadku mieszanek stałych paliw wtórnych, należy pobrać minimum 54 próbki pierwotne.

W przypadku biopaliw, które charakteryzują się małym zróżnicowaniem jakościowym (zrębki, trociny) wystarczy pobranie próbek pierwotnych o masie nie mniejszej niż 1,5 kg. Próbki pierwotne mieszanek stałych paliw wtórnych powinny mieć masę minimum 3 kg.

Dla trocin i mieszanek różnego rodzaju paliw wtórnych najlepsze wyniki uzyskano przy rozdrobieniu poniżej 1 mm. W przypadku odpadów butelkowych PET i zrębek drzewnych, ze względu na ich jednorodność pod względem zawartości popiołu, wystarczające jest rozdrobienie do uziarnienia poniżej 2 mm.

Determining of accuracy of drawing, preparation and analysis of biofuels samples and fuels of waste origin

Abstract

Increase of biofuels and solid secondary fuels part as sources of energy in a fuel-energy balance inputs to improvement of utilization efficiency, and to saving energetic raw materials resources, as well as to reduction of quantity of produced wastes.

In Poland, biomass and solid secondary fuels are burned with a coal as energetic mixture, more and more often. Therefore, there exists a need of detailed procedures study with range of drawing and preparing of biofuel samples and the whole secondary fuels. In these procedures, a differentiation of this fuels with regard to qualities, grain size distribution, concentration should be considered.

In the paper, guidelines were presented related to the way of sampling for physical-chemical tests and defining of drawing samples accuracy. To optimize the way of biomass or solid secondary fuels

* Główny Instytut Górnictwa.

sampling procedure, the tests of grain size distribution, size and number of primary samples impact onto the accuracy of sampling procedure were conducted.

On the basis of results obtained, it was found that in the case of most solid biofuels and solid secondary fuels, an optimum number of primary samples, which have to be drawn from a party up to 1000 t, should be 36, as minimum. In the case of mixtures of solid secondary fuels, one should draw 54 primary samples, as minimum.

In the case of biofuels, which characterize with low qualitative differentiation (chips, sawdust), it will be sufficient to draw primary samples of mass no lesser than 1.5 kg. Mixed primary samples of solid secondary fuels should have mass of minimum 3 kg.

For sawdusts and mixtures of different kind of secondary fuels, the best results were obtained at size reduction below 1 mm. In the case of PET bottle wastes and wood-chips, in view of their homogeneity under regard of content ash, the sufficient size reduction is the grain size distribution below 2 mm.

WPROWADZENIE

Wzrost zapotrzebowania na energię, spowodowany szybkim rozwojem gospodarczym, zmniejszająca się ilość naturalnych zasobów kopalnych, a także nadmierne zanieczyszczenie środowiska, spowodowały w ostatnich latach duże zainteresowanie alternatywnymi źródłami energii. Wzrost udziału tych źródeł w bilansie paliwowo-energetycznym, przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania i do oszczędzania zasobów surowców energetycznych, a także do poprawy stanu środowiska, przez zmniejszanie zanieczyszczenia atmosfery i wód oraz redukcję ilości wytworzonych odpadów.

Pozyskiwanie energii z paliw alternatywnych wzbudza coraz większe zainteresowanie również w Polsce. Potencjalnym ich źródłem mogą być odpady przemysłowe, pochodzące między innymi z przemysłu: cukrowniczego, papierniczego, gumowego, skórzanego i innych. W związku z tym, istotne jest poznanie struktury tych odpadów, w celu opracowania odpowiednich metod ich badania, począwszy od sposobu pobierania próbek do ich przygotowania do specjalistycznych analiz. Trwają prace Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego nad opracowaniem zaleceń technicznych. Zalecenia te dotyczą jedynie ogólnych zasad pobierania próbek zarówno z biomasy, jak i stałych paliw wtórnych. Podobna sytuacja występuje w przypadku metod dotyczących przygotowywania próbek do badań.

W związku z powyższym stało się konieczne opracowanie szczegółowych procedur wykonawczych dotyczących pobierania i przygotowywania próbek analitycznych biopaliw i stałych paliw wtórnych. W procedurach tych powinno być uwzględnione zróżnicowanie paliw pod względem jakości, uziarnienia i zagęszczenia.

W artykule przedstawiono wytyczne dotyczące pobierania próbek do badań fizykochemicznych i określania jego dokładności. Wytyczne te opracowano na podstawie wyników badań uzyskanych w ramach pracy statutowej, wykonanej w Zakładzie Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górnictwa (Róg i in. 2006). Zakres prac obejmował badania wpływu uziarnienia oraz struktury biomasy i stałych paliw wtórnych na precyzję opróbowania, co umożliwiło zoptymalizowanie liczby i masy próbek pierwotnych.

1. GOSPODARCZE ZNACZENIE PALIW ODNAWIALNYCH

Według danych Europejskiego Centrum Energii Odnawialnej, udział źródeł odnawialnych w bilansie paliwowo-energetycznym świata wynosi około 18%, z czego prawie 98% to produkcja energii z biomasy (Strategia Rozwoju Energetyki Odnawialnej, 2000). Wspieranie rozwoju odnawialnych źródeł energii stało się ważnym celem polityki Unii Europejskiej. Wyrazem tego jest opublikowana w 1997 roku, w Białej Księdze Komisji Europejskiej, „Strategia rozwoju odnawialnych źródeł energii w krajach Unii Europejskiej”, wprowadzona w Polsce Rezolucją Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 lipca 1999 roku.

W Polsce od kilku lat obserwuje się wzrost udziału energii ze źródeł odnawialnych, głównie biomasy stałej – drewna i słomy. Przyczynia się to między innymi do znacznego zwiększenia wykorzystania drewna i jego odpadów; uruchamiane są lokalne ciepłownie na słomę oraz na odpady drzewne.

Zgodnie z przewidywaniami Światowej Komisji Rady Energetycznej do 2020 roku nastąpi wzrost udziału energii odnawialnej do 21,3% (scenariusz pesymistyczny) lub nawet do 29,6% (scenariusz optymistyczny). Według prognozy Światowego Kongresu Energii Odnawialnej, który odbył się w Denver w 1996 roku, w 2070 roku udział odnawialnych źródeł energii będzie wynosić od 60 do 80%. Głównym celem Unii Europejskiej natomiast, dotyczącym odnawialnych źródeł energii, jest osiągnięcie do 2010 roku 12% udziału energii odnawialnej w zużyciu energii pierwotnej, 22% udziału energii zielonej w produkcji energii elektrycznej oraz 5,75% udziału biopaliw w paliwach silnikowych w transporcie.

2. BIOMASA ORAZ STAŁE PALIWA WTÓRNE W GOSPODARCE KRAJOWEJ

Najczęściej w procesie spalania, jako paliwo alternatywne, są wykorzystywane biopaliwa, głównie biomasa (trociny i zrębki) oraz stałe paliwa wtórne.

Biomasa jest substancją organiczną, powstającą w wyniku przetwarzania energii promieniowania słonecznego w procesie fotosyntezy (Buchoski 2004), natomiast biopaliwo jest to paliwo produkowane bezpośrednio lub pośrednio z biomasy (PKN-CEN/TS 14588:2005; Kruczek, Miller, Tatarek 2003). Do biomasy można zaliczyć:

- drewno i odpady z przerobu drewna: drewno kawałkowe, trociny, wióry, zrębki, kora itp.,
- rośliny pochodzące z upraw energetycznych: rośliny drzewiaste szybko rosnące (np. wierzba, topola), wieloletnie byliny dwuliścienne (np. ślazowiec pensylwański), trawy wieloletnie (np. trzcina pospolita),
- produkty rolnicze oraz odpady organiczne z rolnictwa: np. słoma, siano, buraki cukrowe, trzcina cukrowa, ziemniaki, pozostałości przerobu owoców, odchody zwierzęce,
- frakcje organiczne odpadów komunalnych oraz komunalnych osadów ściekowych,
- niektóre odpady przemysłowe, np. z przemysłu papierniczego.

W polskim rolnictwie rocznie uzyskuje się około 25–30 mln ton słomy oraz siana. Słoma jest wykorzystywana częściowo w hodowli zwierząt oraz do nawożenia pól. Nadwyżki słomy, szacowane od 1990 roku na około 12 mln ton rocznie, mogłyby być zagospodarowywane w energetyce (Jesionek, Soliński 2004). Coraz większe znaczenie mają także rośliny uprawne (m.in. wierzba szwedzka, malwa pensylwańska, Miskant olbrzymi) oraz odpady z przemysłu rolno-spożywczego.

Paliwami alternatywnymi pochodzenia odpadowego mogą być zarówno odpady stałe, jak i ciekłe. Najczęściej dzieli się je na cztery zasadnicze grupy:

1. Odpady powstające w sektorze komunalnym:
 - odpady komunalne (nieorganiczne),
 - odpady opakowaniowe,
 - osady ściekowe.
2. Odpady powstające w sektorze gospodarczym (inne niż niebezpieczne):
 - odpady z przemysłu wydobywczego,
 - odpady z przemysłu energetycznego,
 - odpady z przemysłu hutniczego,
 - odpady z przemysłu remontowo-budowlanego,
 - odpady z przemysłu rolno-spożywczego.
3. Odpady niebezpieczne (m.in.: odpady zawierające polichlorkowe bifenyle – PCB, baterie i akumulatory, oleje odpadowe, odpady azbestowe, pestycydy, odpady medyczne i weterynaryjne).
4. Inne odpady (np. zużyte pojazdy samochodowe, opony, urządzenia elektryczne i elektroniczne oraz sprzęt gospodarstwa domowego).

Na uwagę zasługuje również możliwość wykorzystania do celów energetycznych, zużytych opon. Zużyte opony, ze względu na trwałość, stanowią poważny problem ekologiczny. Z dniem 1 lipca 2003 roku wprowadzono zakaz składowania całych opon, a z dniem 1 lipca 2006 roku wszedł w życie zakaz składowania również opon pociętych. Obecnie opony są spalane przede wszystkim w cementowniach, rzadziej są poddawane recyklingowi. W kraju wykorzystanie opon jest niewielkie i wynosi średnio około 35%, w tym do celów energetycznych około 13%.

Ze względu na skład chemiczny oraz dużą ilość zanieczyszczeń gazowych, wytwarzanych podczas spalania, odpady butelkowe z poli (tereftalenu etylenu) – PET z uwagi na biodegradację należą do najbardziej uciążliwych i trudno przetwarzalnych materiałów. Poddawane są one głównie recyklingowi, w wyniku którego powstaje surowiec wtórny wykorzystywany w różnych gałęziach przemysłu, a także są stosowane do produkcji mieszanek energetycznych dla cementowni, cegielni i w procesie pirolizy, czyli odgazowywania odpadów, a następnie spalania produktów gazowych procesu.

3. METODYKA POBIERANIA I PRZYGOTOWYWANIA DO ANALIZ PRÓBEK BIOMASY I STAŁYCH PALIW WTÓRNYCH

Jak wspomniano zarówno biomasa, jak i stałe paliwa wtórne, są paliwami dopiero od niedawna wykorzystywanymi w przemyśle energetycznym, w związku z czym nie ma znormalizowanych metod ich pobierania i przygotowywania próbek analitycznych. W związku z powyższym, w celu opracowania takich metod, podjęto badania z wykorzystaniem: trocin, zrębów, odpadów gumowych (opon), odpadów plastikowych (z tworzywa PET) i mieszanek różnych stałych paliw wtórnych.

Liczbę i wielkość pobieranych próbek określono na podstawie tak zwanego testu sześciokubekowego, zgodnie z punktem 7 normy PN-90/G-04502. Przyjęto, że minimalna partia opróbowywanych odpadów będzie wynosiła 1000 t.

W przypadku trocin, zrębów i mieszanek różnych stałych paliw wtórnych, próbki do badań pobierano w następujący sposób:

- Pobrano 18 próbek pierwotnych o masie po 1,5 kg, z których zestawiono sześć kubeków po trzy próbki pierwotne. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.
- Pobrano 36 próbek pierwotnych o masie po 1,5 kg, z których zestawiono sześć kubeków po sześć próbek pierwotnych. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.
- Pobrano 54 próbki pierwotne o masie po 1,5 kg, z których zestawiono sześć kubeków po dziewięć próbek pierwotnych. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.
- Pobrano 18 próbek pierwotnych o masie po 3 kg, z których zestawiono sześć kubeków po trzy próbki pierwotne. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.
- Pobrano 36 próbek pierwotnych o masie po 3 kg, z których zestawiono sześć kubeków po sześć próbek pierwotnych. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.
- Pobrano 54 próbki pierwotne o masie po 3 kg, z których zestawiono sześć kubeków po dziewięć próbek pierwotnych. Z każdego kubka przygotowano po dwie próbki analityczne, jedną o uziarnieniu poniżej 2 mm, a drugą o uziarnieniu poniżej 1 mm.

W przypadku opon gumowych i opakowań plastikowych wykonano po 3 opróbowania, pobierając odpowiednio 18, 36 i 54 próbki pierwotne. Pobieranie próbek pierwotnych zostało poprzedzone sprawdzeniem, jak są zróżnicowane pod względem jakości opony oraz opakowania PET wyprodukowane przez różnych producentów. W przypadku składu opon gumowych, badanie to polegało na pobraniu 6 próbek z opon pochodzących od różnych producentów. Z każdej opony, z różnych miejsc, wycięto pasek szerokości około 2 cm, z którego przygotowano próbkę analityczną i oznaczono zawartość wilgoci i popiołu (tabl. 1).

Tablica 1. Zawartość popiołu w oponach wyprodukowanych przez różnych producentów

Producent opony – część opony, z której pobrano próbkę	W _a , %	A _d , %
DĘBICA VIVO – bok	0,60	3,38
CONTINENTAL – bok	0,20	5,28
AMERICA – bok	0,62	5,59
MICHELIN – bieżnik	0,34	2,50
PIRELLI – bieżnik	0,73	4,18
CONTINENTAL – bieżnik	1,91	5,28

Różnice w zawartości popiołu w próbkach, pobranych zarówno z bocznych części różnych opon, jak i z samego bieżnika, dochodziły do 3%, podobnie jak różnice w zawartości popiołu w próbkach pobranych z opon wyprodukowanych przez różnych producentów.

Sprawdzano również zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych (wilgoć i popiół) dla składowiska butelek PET. Pobrano 13 próbek odpadów butelkowych. Każda próbka składała się z trzech całych butelek, o jednakowym zabarwieniu, pochodzących z jednej firmy. Próbki rozdrobiono do uziarnienia poniżej 2 mm i oznaczono w nich zawartość wilgoci i popiołu (przeliczonego na stan suchy). Uzyskane wyniki badań wykazały, że parametry jakościowe tych próbek były zbliżone. Różnica między największą i najmniejszą zawartością wilgoci oznaczonej w próbce analitycznej wynosiła 0,21%, natomiast w przypadku popiołu, przeliczonego na stan suchy, rozrzut między wynikami wynosił 0,25%. Średnie tych dwóch parametrów kształtowały się następująco: 0,28% wilgoci i 0,06% popiołu. Wynika z tego, że badany materiał był stosunkowo jednorodny pod względem jakości.

Opróbowanie składu opon polegało na pobraniu po jednej oponie z różnych miejsc składowiska, rozmieszczonych równomiernie na jego powierzchni (bez zwracania uwagi na ich pochodzenie) i wycięciu z każdej z nich paska, wzdłuż całego przekroju, o szerokości 20 mm. W przypadku odpadów butelkowych, pobrano po jednym opakowaniu bez względu na kolor, również z miejsc równomiernie rozmieszczonych na powierzchni zwału. Z tak pobranych próbek odpadów gumowych i PET przygotowano próbki analityczne o uziarnieniach poniżej 3 i 2 mm. Wykonano oznaczenia zawartości wilgoci i zawartości popiołu, którą przeliczono na stan suchy. Na podstawie tych wyników przeprowadzono test sześciokubkowy, który umożliwił optymalizację liczby pobieranych próbek pierwotnych. Dodatkowo, dla każdej serii pobranych próbek obliczono precyzję pobrania i przygotowania próbki analitycznej. Precyzja jest miarą stopnia zgodności między wynikami uzyskanymi w czasie powtórzenia pomiaru kilka razy w określonych warunkach i stanowi charakterystykę zastosowanej metody. Im mniejsze są błędy losowe wyniku metody, tym metoda jest bardziej precyzyjna.

Pobieranie kolejnych serii próbek kubkowych, zawierających coraz większą liczbę próbek pierwotnych, miało na celu wykazanie, jaka liczba próbek pierwotnych jest liczbą wystarczającą ze względu na dokładność pobrania i przygotowania próbek analitycznych.

Badanie próbek o różnym uziarnieniu było wykorzystywane w celu sprawdzenia, jaki wpływ na dokładność wyników analiz ma wielkość uziarnienia próbek analitycznych przygotowanych z biomasy lub stałych paliw wtórnych.

4. WYNIKI BADAŃ

Próbki poddano badaniom na zawartość popiołu i wilgoci w stanie analitycznym, a następnie obliczeniom statystycznym (Volk 1973). Wyniki badań przedstawiono w tablicach 2–15.

Tablica 2. Wyniki badań biomasy – trociny

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	9,94	6,61	Średnia	9,98	6,10	Średnia	10,32	6,00
Rozstęp	2,26	4,21	Rozstęp	1,24	2,45	Rozstęp	1,20	1,44
Odch. stand.	0,31	0,65	Odch. stand.	0,18	0,38	Odch. stand.	0,21	0,22
Precyzja	0,81	1,68	Precyzja	0,45	0,98	Precyzja	0,55	0,57

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 3. Wyniki badań biomasy – trociny

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	10,31	6,62	Średnia	10,35	6,41	Średnia	10,29	6,41
Rozstęp	1,09	1,74	Rozstęp	0,38	1,25	Rozstęp	0,60	1,14
Odch. stand.	0,19	0,26	Odch. stand.	0,06	0,19	Odch. stand.	0,09	0,18
Precyzja	0,48	0,67	Precyzja	0,16	0,49	Precyzja	0,24	0,48

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 3 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 4. Wyniki badań biomasy – trociny

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	10,29	5,83	Średnia	10,35	5,96	Średnia	10,33	5,92
Rozstęp	0,87	1,63	Rozstęp	0,49	0,82	Rozstęp	0,51	0,59
Odch. stand.	0,12	0,24	Odch. stand.	0,08	0,13	Odch. stand.	0,08	0,10
Precyzja	0,32	0,61	Precyzja	0,19	0,33	Precyzja	0,20	0,26

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 1 mm.

Tablica 5. Wyniki badań biomasy – zrębki

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	9,24	0,39	Średnia	9,68	0,49	Średnia	9,34	0,45
Rozstęp	1,97	0,14	Rozstęp	1,12	0,26	Rozstęp	0,84	0,19
Odch. stand.	0,34	0,02	Odch. stand.	0,18	0,04	Odch. stand.	0,14	0,03
Precyzja	0,89	0,05	Precyzja	0,47	0,10	Precyzja	0,37	0,08

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 6. Wyniki badań biomasy – zrębki

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	8,52	0,39	Średnia	9,25	0,37	Średnia	9,04	0,39
Rozstęp	0,80	0,11	Rozstęp	0,76	0,04	Rozstęp	0,55	0,03
Odch. stand.	0,12	0,01	Odch. stand.	0,11	0,01	Odch. stand.	0,08	0,00
Precyzja	0,30	0,04	Precyzja	0,28	0,01	Precyzja	0,21	0,01

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 3 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 7. Wyniki badań biomasy – zrzębki

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	8,89	0,40	Średnia	9,82	0,48	Średnia	9,51	0,45
Rozstęp	1,01	0,11	Rozstęp	0,24	0,11	Rozstęp	0,37	0,09
Odch. stand.	0,15	0,02	Odch. stand.	0,03	0,02	Odch. stand.	0,06	0,01
Precyzja	0,40	0,05	Precyzja	0,09	0,04	Precyzja	0,15	0,03

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 1 mm.

Tablica 8. Wyniki analiz fizykochemicznych odpadów gumowych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	1,32	4,18	Średnia	0,95	4,16	Średnia	0,76	5,44
Rozstęp	0,70	2,79	Rozstęp	1,03	2,78	Rozstęp	1,05	3,54
Odch. stand.	0,12	0,41	Odch. stand.	0,14	0,39	Odch. stand.	0,13	0,53
Precyzja	0,30	1,06	Precyzja	0,36	0,99	Precyzja	0,33	1,37

Uwaga: Uziarnienie próbki analitycznej < 3 mm.

Tablica 9. Wyniki analiz fizykochemicznych odpadów gumowych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,84	4,49	Średnia	0,68	4,45	Średnia	0,70	5,11
Rozstęp	1,00	2,13	Rozstęp	0,49	1,93	Rozstęp	0,33	3,37
Odch. stand.	0,15	0,39	Odch. stand.	0,07	0,34	Odch. stand.	0,05	0,46
Precyzja	0,38	0,99	Precyzja	0,18	0,88	Precyzja	0,13	1,19

Uwaga: Uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 10. Wyniki analiz fizykochemicznych odpadów z tworzywa sztucznego PET

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,39	0,28	Średnia	0,39	0,05	Średnia	0,33	0,02
Rozstęp	0,12	0,82	Rozstęp	0,03	0,09	Rozstęp	0,05	0,04
Odch. stand.	0,02	0,13	Odch. stand.	0,02	0,02	Odch. stand.	0,01	0,01
Precyzja	0,05	0,35	Precyzja	0,05	0,04	Precyzja	0,02	0,02

Uwaga: Uziarnienie próbki analitycznej < 3 mm.

Tablica 11. Wyniki analiz fizykochemicznych odpadów z tworzywa sztucznego PET

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,51	0,44	Średnia	0,36	0,24	Średnia	0,12	0,19
Rozstęp	0,28	1,41	Rozstęp	0,22	0,29	Rozstęp	0,19	0,38
Odch. stand.	0,04	0,21	Odch. stand.	0,03	0,04	Odch. stand.	0,04	0,05
Precyzja	0,11	0,54	Precyzja	0,09	0,12	Precyzja	0,10	0,13

Uwaga: Uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 12. Wyniki analiz fizykochemicznych mieszanki różnych stałych paliw wtórnych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,80	19,39	Średnia	0,86	20,16	Średnia	0,81	19,41
Rozstęp	1,02	4,78	Rozstęp	0,64	5,62	Rozstęp	0,82	5,10
Odch. stand.	0,15	0,74	Odch. stand.	0,09	0,88	Odch. stand.	0,11	0,82
Precyzja	0,40	1,89	Precyzja	0,24	2,26	Precyzja	0,28	2,11

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 13. Wyniki analiz fizykochemicznych mieszanki różnych stałych paliw wtórnych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,97	21,04	Średnia	1,22	20,05	Średnia	1,21	20,30
Rozstęp	0,94	4,10	Rozstęp	0,65	3,86	Rozstęp	0,58	5,40
Odch. stand.	0,15	0,66	Odch. stand.	0,10	0,60	Odch. stand.	0,11	0,97
Precyzja	0,39	1,70	Precyzja	0,25	1,54	Precyzja	0,28	2,50

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 1,5 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 1 mm.

Tablica 14. Wyniki analiz fizykochemicznych mieszanki różnych stałych paliw wtórnych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	0,86	19,55	Średnia	1,17	21,11	Średnia	0,94	19,33
Rozstęp	1,29	4,32	Rozstęp	1,42	6,09	Rozstęp	1,21	2,62
Odch. stand.	0,17	0,73	Odch. stand.	0,20	0,90	Odch. stand.	0,16	0,46
Precyzja	0,44	1,87	Precyzja	0,51	2,32	Precyzja	0,41	1,18

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 3,0 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 2 mm.

Tablica 15. Wyniki analiz fizykochemicznych mieszanki różnych stałych paliw wtórnych

Seria 1 18 próbek pierwotnych			Seria 2 36 próbek pierwotnych			Seria 3 54 próbki pierwotne		
Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %	Parametr	W ^a , %	A ^d , %
Średnia	1,03	19,79	Średnia	1,15	20,03	Średnia	1,15	18,98
Rozstęp	0,90	3,71	Rozstęp	1,02	4,43	Rozstęp	1,04	2,53
Odch. stand.	0,15	0,69	Odch. stand.	0,17	0,76	Odch. stand.	0,14	0,43
Precyzja	0,38	1,77	Precyzja	0,44	1,97	Precyzja	0,37	1,10

Uwaga: Masa próbki pierwotnej 3,0 kg, uziarnienie próbki analitycznej < 1 mm.

Przeprowadzenie testu sześciokubełkowego wymagało przyjęcia założenia dotyczącego dokładności pobierania w odniesieniu do każdego badanego parametru. Na podstawie danych literaturowych, jak i wcześniejszych badań wykonanych w laboratorium, stwierdzono, że największy dopuszczalny błąd wynikający z precyzji pobrania, przygotowania i analizy próbek, może być następujący:

- w przypadku trocin i zrębek zarówno dla wilgoci, jak i popiołu $\pm 0,5\%$,
- w przypadku odpadów gumowych dla wilgoci $\pm 0,5\%$, a dla popiołu $\pm 1,0\%$,
- w przypadku odpadów plastikowych zarówno dla wilgoci, jak i popiołu $\pm 0,5\%$,
- w przypadku mieszanek stałych paliw wtórnych dla wilgoci $\pm 0,5\%$, a dla popiołu $\pm 1,0\%$.

Przeprowadzone obliczenia, zgodnie z punktem 7 normy PN-90/G-04502 wykazały, że w przypadku biomasy, odpadów gumowych i odpadów plastikowych, przy każdej liczbie pobranych próbek pierwotnych wartość wyliczonego rozstępu spełniała wymagania testu sześciokubełkowego. W każdym więc przypadku liczba pobranych próbek pierwotnych była wystarczająca. W przypadku mieszanek stałych paliw wtórnych w próbkach o uziarnieniu poniżej 2 mm, w dwóch przypadkach rozstęp między wynikami oznaczania przekraczał dopuszczalne wartości według testu, co świadczyło o za małej liczbie pobranych próbek. Przyczyną tego była duża niejednorodność materiału. Dopiero rozdrobnienie pobranych próbek do uziarnienia poniżej 1 mm, pozwoliło na osiągnięcie właściwej homogenizacji materiału.

Optymalne warunki pobierania próbek z badanych materiałów można scharakteryzować następująco:

1. Optymalną formą opróbowania trocin było pobranie 36 próbek pierwotnych o masie po 1,5 kg i przygotowanie z każdej z nich próbki analitycznej przez rozdrobnienie do ziarna poniżej 1 mm. Ta wielkość ziarna gwarantowała znacznie większą jednorodność próbki. W przypadku tak pobranej i przygotowanej próbki trocin precyzja wynosiła dla wilgoci $\pm 0,19\%$, a dla popiołu $\pm 0,33\%$.
2. W przypadku zrębów lub odpadów drewnianych mniej zanieczyszczonych, optymalną formą opróbowania było pobranie 36 próbek pierwotnych o masie po 1,5 kg i przygotowanie z nich próbki analitycznej przez rozdrobnienie do uziarnienia co najmniej poniżej 2 mm (krótsza praca młynka nie powoduje przegrzania próbki). Dla tak pobranej i przygotowanej próbki zrębek precyzja wynosiła dla wilgoci $\pm 0,47\%$, a dla popiołu $\pm 0,10\%$.
3. W celu uzyskania dużej precyzji zarówno pobierania, jak i przygotowania próbek laboratoryjnych w przypadku odpadów gumowych, należało pobrać minimalnie 36 próbek pierwotnych, po jednej oponie z losowo wybranych miejsc, równomiernie rozmieszczonych na całej powierzchni składowiska. Podczas przygotowywania próbek laboratoryjnych, należało je zemleć do uziarnienia poniżej 2 mm.
4. Optymalną formą opróbowania każdej partii odpadów butelkowych z tworzywa PET było pobranie 36 próbek pierwotnych i przygotowanie z nich próbki analitycznej o uziarnieniu poniżej 3 mm.
5. Największą dokładność pobierania próbek z mieszanki stałych paliw wtórnych, uzyskano przy pobieraniu próbek pierwotnych o masie 3 kg, w liczbie 54 próbek. Do analiz fizykochemicznych próbkę analityczną należało rozdrobnić do uziarnienia poniżej 1 mm.

WNIOSKI

- W przypadku większości biopaliw stałych i stałych paliw wtórnych optymalna liczba próbek pierwotnych, które należy pobrać z partii do 1000 t, powinna wynosić minimum 36, w przypadku mieszanek różnych stałych paliw wtórnych, należy pobrać minimum 54 próbki pierwotne.
- W przypadku biopaliw, które charakteryzują się małym zróżnicowaniem jakościowym (zrębki, trociny) wystarczy pobrać próbki pierwotne o masie nie mniejszej niż 1,5 kg. Mieszanki stałych paliw wtórnych należy opróbowywać, pobierając minimum 3-kilogramowe próbki pierwotne.
- W przypadku trocin i mieszanek różnego rodzaju stałych paliw wtórnych, najlepsze wyniki uzyskano przy maksymalnym rozdrobnieniu próbki analitycznej poniżej 1 mm. W przypadku odpadów butelkowych PET i zrębek drzewnych, ze względu na ich jednorodność pod względem zawartości popiołu, wystarczające jest rozdrobnienie do uziarnienia poniżej 2 mm.

Literatura

1. Białecka B. (2004): Analiza możliwości produkcji i spalania paliw alternatywnych w warunkach Śląska. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.
2. Buchoski J. (2004): Bioenergetyka polska – blaski i cienie. Rynek Energii nr 2.
3. Jesionek J., Soliński I. (2004): Biomasa – ekologiczne i odnawialne paliwa XXI wieku. Polityka Energetyczna t. 7, z. 1.
4. Kruczek H., Miller R., Tatarek A. (2003): Spalanie i współspalanie biomasy – korzyści i zagrożenia. Gospodarka Paliwami i Energią nr 3.
5. PN-90/G-04502 Węgiel kamienny i brunatny. Metody pobierania i przygotowania próbek do badań laboratoryjnych.
6. PKN-CEN/TS 14588:2005 Biopaliwa stałe – Terminologia, definicje i określenia.
7. Róg L., Wawrzynkiewicz W., Hamala K., Rompalski P. (2006): Metody oznaczania parametrów fizykochemicznych paliw odnawialnych (odpadowych). Dokumentacja z prac wykonywanych w ramach działalności statutowej 14010366-380.
8. Volk W. (1973): Statystyka stosowana dla inżynierów. Warszawa, WNT 1973.

Recenzent: prof. dr hab. Jerzy Sablik