
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 32
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok XI

Warszawa–Opole 2018

MICHAŁ LENKIEWICZ*
WŁODZIMIERZ PAPROTNY**

Porównanie metody radiowęglowej i selektywnego roztwarzania w oznaczaniu frakcji organicznej w paliwach alternatywnych

Słowa kluczowe: metoda radiowęglowa, LSC, biomasa, SDM, metoda selektywnego roztwarzania, SRF.

Kwestię monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych reguluje Rozporządzenie Komisji (UE) nr 601/2012 z 21 czerwca 2012 r., toteż niezbędne jest, aby przemysł cementowy określał w sposób rzetelny całkowitą wartość emisji CO₂. Głównymi źródłami emisji CO₂ z przemysłu cementowego jest spalania paliw alternatywnych oraz dekarbonizacja surowca. Określenie frakcji organicznej w paliwach alternatywnych pozwala zredukować część całkowitej emisji CO₂ jako tzw. biogeny dwutlenek węgla. Referencyjna norma określająca zawartość składników odnawialnych PN-EN 15440:2011 dopuszcza wykorzystanie metody radiowęglowej lub selektywnego roztwarzania.

W artykule przedstawiono wyniki oznaczenia zawartości surowców odnawialnych w paliwach alternatywnych, takich jak: PASi, PASr, oraz zużyte opony samochodowe wykorzystywane w piecach cementowych. Przeprowadzono również dyskusję porównawczą wykorzystania metod selektywnego roztwarzania i radiowęglowej do określenia zawartości frakcji organicznej.

1. Wstęp

Określenie emisji netto CO₂ ze spalania paliw alternatywnych/stałych paliw wtórnych (SRF – *Solid Recovered Fuels*) nie jest proste ze względu na heterogeniczny charakter paliwa. Frakcja organiczna paliwa alternatywnego jest niezbędnym parametrem dla określenia emisji netto CO₂. Ważne jest również

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, m.lenkiewicz@icimb.pl

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, w.paprotny@icimb.pl

określenie dokładności różnych metod oznaczania frakcji organicznej. W pracy przedstawiono wyniki oznaczenia frakcji organicznej w próbkach paliw alternatywnych z wykorzystaniem metody radiowęglowej oraz metody selektywnego roztwarzania (SDM – *Selective Dissolution Method*). Wyniki przedstawiono dla obu metod w odniesieniu do węgla całkowitego TC (TC – *Total Carbon*) analizowanej próbki. Następnie porównano otrzymane wyniki oraz względną dokładność.

Badania były wykonywane według normy PN-EN 15440:2011, która określa ograniczenia w stosowaniu metod. Generalnie w przypadku stałych paliw wtórnych, składających się z mieszaniny biomasy i reszty niebiomasowej, metoda selektywnego roztwarzania jest dość wiarygodna, jednak w zakresie stężenie od 10 do 90% wymienionych materiałów w normie PN-EN 15440:2011 (np. poliuretan, nylon, wełna) względna dokładność zmniejsza się. Dlatego też metoda radiowęglowa (^{14}C) jest stosowana w przypadku konfliktów dla potwierdzenia poprawności wyniku [1].

Paliwa alternatywne to wysoce niejednorodny materiał; w konsekwencji dowolna metoda charakteryzująca duże ilości stałych paliw wtórnych musi odnosić się do kwestii reprezentatywności. Podobnie wybrana metoda analityczna winna być jednakowo przejrzysta, niezawodna i dokładna. Pozostają jednak obawy dotyczące wiarygodności wyników uzyskanych przy użyciu „zatwierdzonych” technik.

Współczesny atmosferyczny CO_2 składa się w przeważającej części ze stabilnych izotopów ^{12}C i ^{13}C . Izotop promieniotwórczy ^{14}C jest również obecny i jest wytwarzany w przybliżeniu ze stałą szybkością poprzez oddziaływanie azotu z neutronami termicznymi obecnymi w górnej warstwie atmosfery, co daje stężenie ok. 1 atom ^{14}C na każde 10^{12} atomów ^{12}C . Izotop promieniotwórczy ^{14}C jest niestabilny i ulega rozkładowi radioaktywnemu z okresem półtrwania wynoszącym ok. 5730 lat [2]. W konsekwencji paliwa kopalne i ich pochodne nie zawierają ^{14}C , podczas gdy żywe organizmy – biomasa, zawierają ^{14}C na poziomie, który ściśle odzwierciedla jego stężenie w atmosferze. Stosunki izotopów węgla w biomacie i składnikach kopalnych w paliwach alternatywnych można uznać za mieszaninę dwuskładnikową reprezentującą albo współczesny węgiel (pMC – *percent Modern Carbon*), albo węgiel kopalny (pozbawiony ^{14}C).

Analiza radiowęglowa najczęściej jest wykonywana przy pomocy licznika ciekłoscyntylacyjnego (LSC). Jest to metoda pośrednia, polegająca na „zliczaniu” cząstek beta, powstałych podczas rozpadu promieniotwórczego atomów ^{14}C , gdzie liczba zliczeń na jednostkę czasu jest miarą „aktywności” [3]. Głównym ograniczeniem tej techniki jest względnie niska aktywność właściwa ^{14}C w próbkach SRF, w związku z tym niezbędna jest duża ilość próbki (np. kilka gramów

węgla) i długie czasy zliczania (ok. 10 godzin), jeśli mają zostać osiągnięte akceptowalne poziomy precyzji analitycznej.

Zgodnie z konwencją, 100% współczesnego węgla (100 pMC) jest zdefiniowane jako 0,7459 aktywności ^{14}C standardu kwasu szczawiowego II SRM-4990C (134,07 pMC), znormalizowanego do -25‰ w odniesieniu do ^{13}C [4]. Ponadto zawartość ^{14}C w badanej próbce jest wyrażona względem zawartości stabilnych izotopów węgla. W przypadku materiałów, które zawierają zarówno biomasę, jak i węgiel kopalny, całkowita wartość pMC zależy od pMC udziału masowego obu składników. W odniesieniu do frakcji kopalnej jest założenie, że zawartość ^{14}C wynosi zero pMC. Jednak wartość pMC dla biomasy zależy od tego, kiedy węgiel został fotosyntetycznie utrwalony z atmosferycznego CO_2 [5].

Podczas gdy stężenie atmosferyczne ^{14}C pozostawało względnie stałe przez tysiąclecia, testy broni atomowej w latach pięćdziesiątych i na początku 1960 r. spowodowały znaczny wzrost poziomu atmosferycznego ^{14}C , tak że w 1963 r. aktywność na półkuli północnej wynosiła ok. 200 pMC. Poziomy od tego czasu spadły do stężenia ok. 104 pMC w 2011 r. Niemniej jednak zawartość ^{14}C współczesnej biomasy jest kumulatywnym odzwierciedleniem dynamicznego procesu [6–7].

W Europie SRF jest ściśle określony, zgodnie z postanowieniami PN-EN 15359:2012. Może być wytwarzany w procesie segregacji palnej frakcji materiałów innych niż niebezpieczne odzyskiwanych ze stałych odpadów komunalnych, odpadów przemysłowych oraz odpadów budowlanych i rozbiórkowych, takich jak: papier, karton, drewno, tekstylia i tworzywa sztuczne [8]. Przetwarzanie odbywa się w zakładach obróbki mechanicznej lub mechaniczno-biologicznej (MBT). SRF jest zatem paliwem o wysokiej jakości i nie należy go mylić z pojęciem „paliwo odpadowe” (RDF – *refused derived fuel*) [9].

Jeśli oczekuje się, że składniki, takie jak: paliwa kopalne, biodegradowalne tworzywa sztuczne pochodzenia biogenego, olej lub tłuszcz obecny jako składnik biomasy, pozostałości naturalnego i/lub syntetycznego kauczuku, wełna, wiskoza, nylon, poliuretan lub inne polimery zawierające grupy aminowe, guma silikonowa są obecne w ilościach większych niż 5% wagowych w próbce, ocena powinna być wykonana z szacowanym wpływem obecności tych składników, a wyniki tej oceny należy wzajemnie uzgodnić pomiędzy zainteresowanymi stronami. W przypadku konfliktów metodę radiowęglową stosuje się w celu potwierdzenia wyników tej oceny [1]. Norma jasno określa składniki, dla których metoda selektywnego roztwarzania podaje fałszywe wyniki (tab. 1).

Tabela 1

Przykłady wyników oznaczenia frakcji biomasy metodą selektywnego roztwarzania [1]

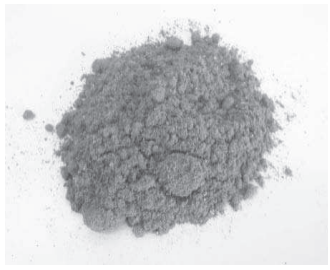


Biomasa (tak/nie)	Materiał	Wynik [%]	Błąd [%]
Tak	naturalna wełna	82,0	36,2
Tak	oleje smażalnicze	41,0	2,5
Tak	węgiel drzewny	2,0	N/D
Tak	ECOPLA® (na bazie kukurydzy)	0,0	0,2
Nie	węgiel kamienny	43,5	10,6
Nie	poliuretany	98,0	0,1

2. Materiały i metody badań

Próbki do badań zostały przygotowane zgodnie z normą PN-EN 15413:2011 [10]. W tym celu zostały one zmielone w młynku nożowym firmy Retsch model SM 300, tak aby uzyskać stopień rozdrobnienia < 1 mm. W tabeli 2 zestawiono po jednym przykładzie próbki PASi, PASr oraz zużytych opon samochodowych po zmieleniu.

Tabela 2

Przykłady materiałów wykorzystanych do badań po rozdrobnieniu

Oznaczenie próbki	PASi	PASr	Zużyte opony samochodowe
			

Źródło: Opracowanie własne.

2.1. Metoda spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej (LSC)

Aby móc oznaczyć zawartość izotopu węgla ^{14}C techniką ciekłoscyntylacyjną, należy próbkę w pierwszej kolejności odpowiednio spreprować. W tym celu użyto automatycznego systemu preparatyki Oxidizer Model 307 firmy Perkin Elmer. Samo oznaczenie zawartości izotopu węgla ^{14}C wykonano niezależnie ciekłoscyntylacyjnym Quantulus 1220 również firmy Perkin Elmer. W przy-

padku określenia zawartości frakcji organicznej niezbędne jest również oznaczenie zawartości całkowitego węgla organicznego (TC), użyto do tego urządzenia Elementar vario MACRO CUBE z detektorem TCD. Każdorazowo próbka była analizowana w spektrometrze ciekłoscyntylicyjnym przez ok. 10 godzin.

Zawartość frakcji organicznej wyrażana względem węgla całkowitego wyliczono ze wzoru:

$$x_B^{TC} = \frac{x_B}{TC}, \quad (1)$$

gdzie:

X_B – zawartość izotopu węgla ^{14}C ,

TC – zawartość węgla całkowitego w SRF.

2.2. Metoda selektywnego roztwarzania

Metoda selektywnego roztwarzania wykorzystuje reakcję rozkładu biomasy pod wpływem stężonego kwasu siarkowego (78%). Produkty hydrolizy kwasowej utlenia się nadtlutkiem wodoru (roztwór wodny o stężeniu 35% mas.) do dwutlenku węgla i wody. Zastosowanie kwasu siarkowego i nadtlutku wodoru do selektywnego roztwarzania biomasy zawartej w stałym paliwie wtórnym pozwala na przeprowadzenie podobnego rozkładu biomasy, jaki ma miejsce w środowisku naturalnym, czyli podczas jej rozkładu na wodę i dwutlenek węgla oraz proste nietoksyczne związki chemiczne pod wpływem mikroorganizmów [11].

Zawartość frakcji organicznej wyrażana względem węgla całkowitego wyliczono ze wzoru [1]:

$$x_B^{TC} = 100 - \left(\frac{A_{SRF} \times C_{ash} + x_{residue} \times C_{residue}}{TC} \right) \quad [\%], \quad (2)$$

gdzie:

A_{SRF} – zawartość popiołu w SRF [%],

C_{ash} – zawartość węgla całkowitego w popiele [%],

$X_{residue}$ – pozostałość po roztworzeniu [%],

$C_{residue}$ – zawartość węgla całkowitego w pozostałości po roztworzeniu [%],

TC – zawartość węgla całkowitego w SRF [%].

3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań wszystkich próbek zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wyniki badań

Opis próbki	Metoda radiowęglowa [%]	Metoda selektywnego roztwarzania [%]	Różnica
1 (PASr)	48,0±4,6	40,0±2,6	8,0
2 (PASr)	42,4±4,3	35,1±2,3	7,3
3 (PASr)	39,2±4,2	40,1±2,4	-0,9
4 (guma)	38,7±4,2	29,9±1,9	8,8
5 (PASi)	71,0±6,3	64,7±4,2	6,3
6 (PASr)	37,8±4,2	48,9±3,2	-11,1
7 (PASr)	44,7±4,4	23,0±1,5	21,7
8 (PASr + guma)	41,0±4,2	40,0±2,6	1,0
Różnica	45,35	35,70	9,65

Źródło: Opracowanie własne.

Reasumując, stwierdzono znaczne różnice w wynikach oznaczeń frakcji organicznej, wykorzystując metodą radiowęglową oraz metodę selektywnego roztwarzania. Dla próbek 1, 2, 4, 5 oraz 7 wykazano znaczną różnicę w zawartości frakcji organicznej na korzyść metody radiowęglowej. Dla próbek 3 oraz 8 oznaczona różnica w zawartości frakcji organicznej była na poziomie niepewności pomiarowej. Jedynie dla próbki 6 wykazano różnicę ponad 11% na korzyść metody selektywnego roztwarzania. Jest to bezpośrednio związane z wyborem próbki to badań, która organoleptycznie zawierała spore ilości poliuretanu. Literatura opisuje metodę selektywnego roztwarzania z ograniczeniami jej stosowania [12], gdzie np. niektóre biodegradowalne tworzywa sztuczne wykonane w 100% z biomasy są oznaczane wartością 0%, dla paliw kopalnych wykazano, że węgiel jest 43,5% biomasa, natomiast nylon i poliuretan (niepochodzące z biomasy) to 95% biomasy. Kolejny artykuł [13] wskazuje problemy z reprezentatywnym próbkowaniem heterogenicznej próbki. Mając na uwadze te rozbieżności, uzyskane wartości liczbowe podkreślają ograniczenia metody selektywnego roztwarzania w pomiarach określania zawartości frakcji organicznej w stałych paliwach wtórnych.

4. Wnioski

Opisane w artykule badania dostarczają przekonujących dowodów, że technika oparta na oznaczeniu izotopowym ^{14}C ma znaczną przewagę nad metodą selektywnego roztwarzania w oznaczaniu frakcji organicznej stałych paliw wtórnych. Przede wszystkim jest to czas, gdzie dla analizy radiowęglowej czas pomiaru wynosi ok. 30 godzin, natomiast dla metody selektywnego roztwarzania 3 dni;

mniejsze zużycie odczynników chemicznych oraz bardziej wiarygodne wyniki. Paliwa alternatywne są już wykorzystywane w przemyśle cementowym oraz energetycznym. Jedną z cech jakościowych tych paliw jest częściowa neutralność pod względem emisji CO₂, gdzie zawartość biomasy jest jednym z kluczowych czynników wpływających na obliczenia emisji netto CO₂ przy zgłaszaniu w ramach międzynarodowego systemu handlu emisjami gazów cieplarnianych. W związku z tym dla zakładów wykorzystujących paliwa alternatywne ważne jest, aby mieć dostęp do łatwych, niezawodnych i dokładnych metod określania zawartości biomasy w takich paliwach. Porównanie dwóch metod oznaczania w odniesieniu do ograniczeń wykazało większą rzetelność wyników na korzyść metody radiowęglowej w oznaczaniu frakcji organicznej.

Literatura

- [1] PN-EN 15440:2011 – Stałe paliwa wtórne. Metody oznaczania zawartości biomasy.
- [2] Mohn J., Szidat S., Fellner J., Rechberger H., Quartier R., Buchmann B., Emmenegger L., *Determination of biogenic and fossil CO₂ emitted by waste incineration based on ¹⁴C and mass balances*, „Bioresource Technology” 2002, Vol. 99, No. 14, s. 6471–6479.
- [3] Mohn J., Szidat S., Zeyer K., Emmenegger L., *Fossil and biogenic CO₂ from waste incineration based on a yearlong radiocarbon study*, „Waste Management” 2012, Vol. 32, No. 8, s. 1516–1520.
- [4] Fellner J., Rechberger H., *Abundance of ¹⁴C in biomass fractions of wastes and solid recovered fuels*, „Waste Management” 2009, Vol. 29, No. 5, s. 1495–1503.
- [5] Palstra S.W.L., Meijer H.A.J., *Carbon-14 based determination of the biogenic fraction of industrial CO₂ emissions – Applications and validation*, „Bioresource Technology” 2010, Vol. 101, No. 10, s. 3702–3710.
- [6] Stuiver M., Polach H., *Discussion: reporting of ¹⁴C data*, „Radiocarbon” 1977, Vol. 19, No. 3, s. 355–363.
- [7] Noakes J., Norton G., Culp R., Nigam M., Dvoracek D., *A comparison of analytical methods for the certification of biobased products*, [w:] LSC 2005. *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, eds. S. Chalupnik, F. Schonhofer, J. Noakes, Radiocarbon, Tucson 2006, s. 259–271.
- [8] PN-EN 15359:2012 – Stałe paliwa wtórne. Wymagania techniczne i klasy.
- [9] Muir G.K.P., Hayward S., Tripney B.G., Cook G.T., Naysmith P., Herbert B.M.J., Garnett M.H., Wilkinson M., *Determining the biomass fraction of mixed waste fuels: A comparison of existing industry and ¹⁴C-based methodologies*, „Waste Management” 2015, Vol. 35, s. 293–300.
- [10] PN-EN 15413:2011 – Stałe paliwa wtórne. Metody przygotowania próbki do badań z próbki laboratoryjnej.
- [11] Ariyaratne W.K.H., Asgautsen Ø., Melaaen M.C., Eine K., Tokheim L.A., *Determination of fossil fraction of Refuse Derived Fuel by the Selective Dissolution Method in Calorific value basis: Development of simplified method*, „Fuel” 2012, Vol. 98, s. 41–47.

[12] *¹⁴C determination of biomass energy content of fuels – description of method*, „Renewable Energy Association” 2007, S090-0010-0056SMO_C14_Report_-_Rev04.pdf (12.03.2018).

[13] Staber W., Flamme S., Fellner J., *Methods for determining the biomass content of waste*, „Waste Management and Research” 2008, Vol. 26, s. 78–87.

MICHAŁ LENKIEWICZ
WŁODZIMIERZ PAPROTNY

COMPARISON OF RADIOCARBON AND SELECTIVE DISSOLUTION METHODS IN THE DETERMINATION OF ORGANIC FRACTION IN ALTERNATIVE FUELS

Keywords: radiocarbon method, LSC, biomass, SDM, selective dissolution method, SRF.

The issue of monitoring and reporting on greenhouse gas emissions is regulated by the Commission Regulation (EU) No. 601/2012 of June 21, 2012, so it was necessary for the cement industry to accurately determine the total CO₂ emission value. The main sources of CO₂ emissions from the cement industry are the combustion of alternative fuels and the decarbonisation of the raw material. Determination of the organic fraction in alternative fuels reduces the proportion of total CO₂ emissions as so-called biogenic carbon dioxide. The reference standard defining the content of renewable components PN-EN 15440: 2011 allows the use of radiocarbon or selective dissolution method.

The article presents the results of the determination of the content of renewable raw materials in alternative fuels, such as: PASi, PASr, and used car tires used in cement kilns. A comparative discussion was also conducted on the use of the selective dissolution method and the radiocarbon method to determine the content of biogenic fraction.