



Analysis of sewage sludge TG/DSC regarding to hard coal and energetic willow

Agnieszka KIJÓ-KLECZKOWSKA^{1*}, Magdalena SZUMERA², Katarzyna ŚRODA¹, Damian RICHTER¹

¹*Institut Maszyn Ciepłych, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 21, 42-201 Częstochowa; e-mail: kijo@imc.pcz.czest.pl; katarzynasroda@imc.pcz.czest.pl; richter_damian@imc.pcz.czest.pl*

²*Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; mszumera@agh.edu.pl*

Abstract

The paper takes the issue of thermal utilization of sewage sludge as a priority methods of disposal operations for coal and biomass. It should be emphasized that, for example, in Poland in the years 1999-2013, the amount of sludge from municipal sewage treatment plants, rose almost one and a half. Given the nature of the problem of increasing production and sludge properties and methods of disposal, including the impact on the environment and legislation, we are currently increasing interest in the mentioned area, visible both in the national literature and world. Given that it is currently working in Poland as many as 11 plants using sewage sludge as a fuel is to anticipate the further development of these technologies in our country, taking into account the benefits of co-firing with other fuels. Similar calorific value of dried sludge to lignite, justifies the possibility to use the waste as energy fuel. This paper presents the results of measurements of TG/DSC constituting a comparative analysis of the combustion of sewage sludge and coal and biomass. They enabled a comparative analysis of thermal effects accompanying the process of combustion of a different composition and properties.

Keywords: thermal analysis TG/DSC, sewage sludge, hard coal, biomass

Streszczenie

Analiza TG/DSC osadów ściekowych na tle węgla kamiennego oraz wierzby energetycznej

Praca podejmuje problematykę termicznej utylizacji osadów ściekowych, jako priorytetowej metody ich unieszkodliwiania, w odniesieniu do węgla i biomasy. Należy podkreślić, iż przykładowo w Polsce na przestrzeni lat 1999-2013, ilość osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni komunalnych, wzrosła prawie półtorakrotnie. Biorąc pod uwagę istotę problemu narastającej produkcji, a także własności osadów ściekowych i metod ich unieszkodliwiania, z uwzględnieniem oddziaływania na środowisko oraz uregulowań prawnych, obserwuje się obecnie coraz większe zainteresowanie wspomnianą tematyką, widoczne zarówno w literaturze krajowej, jak i światowej. Zważywszy, iż obecnie pracuje w Polsce aż 11 instalacji wykorzystujących osady ściekowe jako paliwo energetyczne, należy przewidywać dalszy rozwój tych technologii w naszym kraju, biorąc jednocześnie pod uwagę korzyści ich współspalania z innymi paliwami. Zbliżona wartość opałowa wysuszonych osadów ściekowych do węgla brunatnego, uzasadnia możliwość wykorzystania tych odpadów jako paliwa energetycznego.

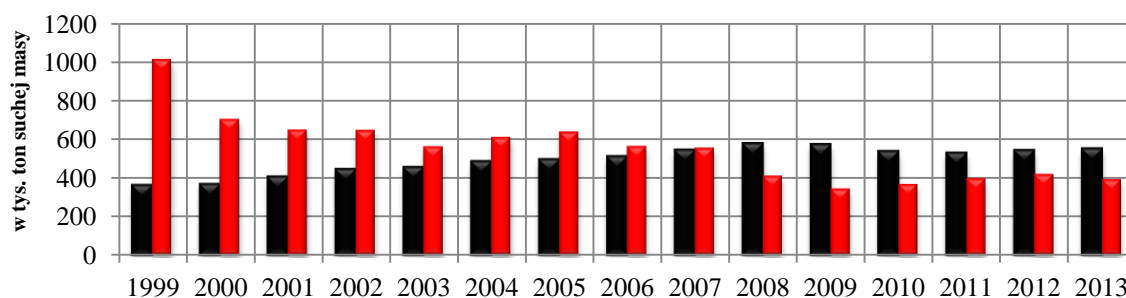
W pracy zaprezentowano wyniki pomiarów TG/DSC stanowiące analizę porównawczą spalania osadów ściekowych oraz węgla i biomasy. Umożliwiły one analizę porównawczą wartości efektów cieplnych towarzyszących procesowi spalania paliw o odmiennym składzie i właściwościach.

Słowa kluczowe: termiczna analiza TG/DSC, osady ściekowe, węgiel kamienny, biomasa

1. Wprowadzenie

Rozwój cywilizacyjny prowadzi do powstawania coraz większej ilości odpadów. Na szczególną uwagę zasługują komunalne osady ściekowe, które z uwagi na właściwości mogą stanowić cenne paliwo energetyczne. Na rys.1.1 przedstawiono produkcję osadów ściekowych, w latach 1999-2013 [1]. Widać, iż na przestrzeni rozpatrywanych

lat, produkcja osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni przemysłowych spadła ok. 2,6-krotnie, z oczyszczalni komunalnych natomiast wzrosła ponad 1,5-krotnie.



■ osady z komunalnych oczyszczalni ścieków ■ osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków

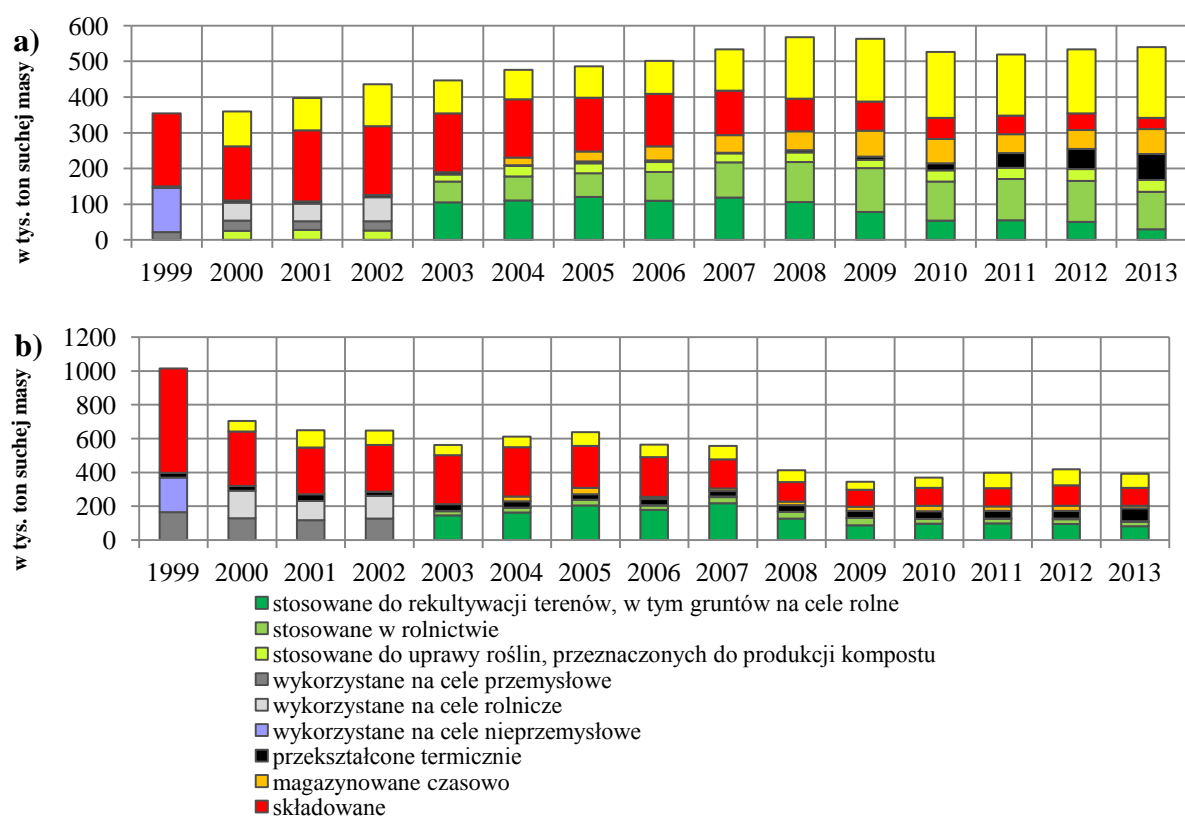
Rys.1.1. Produkcja osadów ściekowych w zależności od rodzaju w latach 1999-2013 [1]

Ze względu na problem wykorzystania wspomnianych odpadów, związany chociażby z zaostrzającymi się przepisami prawnymi oraz wprowadzeniem od 1 stycznia 2016r. zakazu składowania osadów ściekowych charakteryzujących się m.in. ciepłem spalania powyżej 6 MJ/kg_{s.m.}[2], niezwykle istotną staje się ich termiczna utylizacja. Należy podkreślić, iż większość osadów ściekowych posiada ciepło spalania powyżej tej wartości.

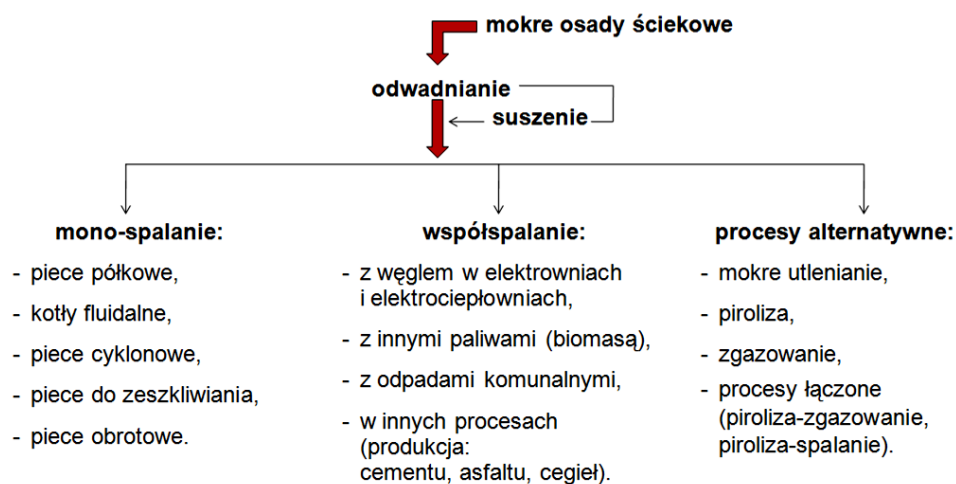
Rysunek 1.2. ilustruje sposoby zagospodarowania komunalnych oraz przemysłowych osadów ściekowych w Polsce, na przestrzeni lat 1999-2013 [1]. Jak widać, największy udział procentowy przypada na ich przyrodnicze wykorzystanie, przekształcanie w innym celu oraz składowanie – metody wiodące. Na uwagę zasługuje jednak fakt, iż metody termiczne na przestrzeni rozpatrywanych lat odnotowały największy wzrost procentowy (w przypadku osadów komunalnych z 1,38% w 1999r. do 13% w 2013r., natomiast dla osadów przemysłowych z 2,67% w 1999r. do 19,34% w roku 2013) spośród sposobów zagospodarowania tych odpadów. Według Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014 przewiduje się, że ich ilość wzrośnie w roku 2022 do 746 tys. Mg s.m.[3]. Można zaobserwować sukcesywny wzrost wspomnianych odpadów, a zarazem brak optymalnego sposobu ich utylizacji.

Z uwagi na zmienność składu i właściwości osadów ściekowych oraz obecność w nich substancji patogennych ważne jest dalsze rozpoznawanie i udoskonalanie metod termicznych (rys.1.3.) [4], przede wszystkim spalania oraz współspalania, które już znalazły zastosowanie w energetyce i przemyśle cementowym. Spalanie osadów ściekowych jest bowiem atrakcyjnym rozwiązaniem ich utylizacji, głównie ze względu na minimalizację odorów, znaczną redukcję objętości materiału wyjściowego, możliwość dalszego wykorzystania popiołów, a także termiczne zniszczenie organicznych i toksycznych składników tych odpadów. Specyfika właściwości osadów ściekowych sprawia, że oprócz zalet ich utylizacja termiczna nie jest procesem obojętnym dla środowiska, a wynika to m.in. z emisji: CO, SO₂, NO_x, pyłów, WWA, dioksyn i furanów, a także możliwości występowania w popiołach skumulowanych ładunków metali ciężkich.

Osady ściekowe, z jednej strony traktowane są jako odpady, z drugiej natomiast - jako pełnowartościowe paliwo energetyczne, które wysuszone podobne jest kinetyką spalania do węgla brunatnego. Przykładowo, zgodnie z definicją unijną [5] osady ściekowe definiuje się jako biomasę. Niezbędne jest zatem prowadzenie badań eksperymentalnych spalania osadów ściekowych, w odniesieniu do biomasy oraz węgla oraz dalsze rozpoznawanie ich właściwości w aspektach termicznej utylizacji. Spośród innych paliw, osady ściekowe wyróżniają się bowiem znacznym uwodnieniem (92÷99,5%), wysoką zawartością związków organicznych, uzależnioną głównie od rodzaju ścieków oraz zastosowanych procesów podczas obróbki osadów (osady surowe: 75÷85% substancji organicznych w suchej masie (s.m.); osady stabilizowane ok. 50% substancji organicznych w s.m.), zawartością związków nawozowych, łatwością zagniewania oraz wydzielania odorów, skażeniem bakteriologicznym, możliwością występowania substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska naturalnego, w tym również metali ciężkich [6].



Rys.1.2. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce na przestrzeni lat 1999-2013: a)komunalnych, b) przemysłowych [1]



Rys.1.3.Sposoby termicznej utylizacji osadów ściekowych [4]

Porównując energetyczne właściwości biomasy, węgla i osadów ściekowych można zauważyć tożsamy jakościowy skład elementarny tych paliw. Zróżnicowanie występuje jednak pod względem ilościowym. Przykładowo, zaletą biomasy jest zdecydowanie mniejsza zawartość siarki oraz popiołu w porównaniu do paliw kopalnych. Reagowanie biomasy i jej rozkład pod wpływem wysokiej temperatury można omówić na przykładzie drewna [7]. Rozkład termiczny drewna rozpoczyna się już w temperaturze około 220⁰C, a poszczególne jego składniki rozkładają się w poniższych temperaturach [8]:

- hemicelulozy: 220÷320⁰C,

- celuloza: 320÷370°C,

- lignina: 320÷500°C.

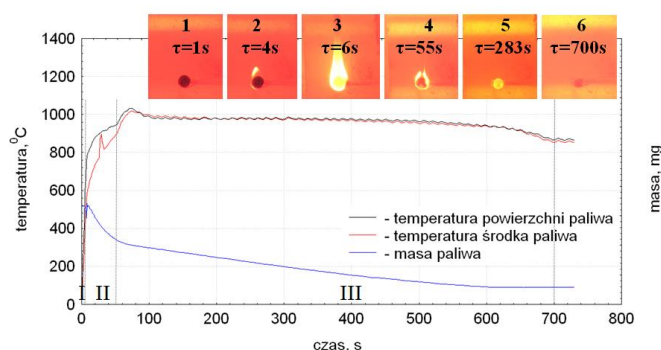
Stwierdzono jakościową różnicę między termicznym rozkładem holocelulozy (celuloza i hemicelulozy) oraz ligniną. Pierwsza ulega „głębszemu” rozkładowi termicznemu, dając więcej produktów lotnych, podczas gdy z lignina można uzyskać więcej pozostałości koksowej. Atmosfera oraz temperatura procesu istotnie wpływają na przemianę smoły, która w wysokotemperaturowych warunkach ulega wtórnemu rozkładowi na substancje lotne, a w niskiej – ulega karbonizacji. Najwięcej części lotnych wydziela się z drewna ogrzewanego w temperaturze 250÷450°C [9], a do ich najważniejszych składników gazowych należą: CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂. Do ważniejszych ciekłych składników termicznego rozkładu drewna należą: woda, metanol, kwas octowy, aldehyd octowy i smoła.

Osady ściekowe charakteryzują się dużym udziałem części lotnych, porównywalnym z węglem brunatnym. Posiadają one jednak zdecydowanie niższą zawartość stałej części palnej w porównaniu do węgla i biomasy oraz wykazują wysoką reaktywność paliwa. Otrzymana w procesie pirolizy faza gazowa zawiera głównie parę wodną, wodór, metan, etan i ich homologi, wyższe węglowodory alifatyczne, tlenek i dwutlenek węgla oraz inne związki gazowe jak: H₂S, NH₃, HCl, HF, HCN. Faza stała to tzw. koks pizolityczny, substancje obojętne oraz pyły ze znaczną zawartością metali ciężkich. Fazę płynną stanowią kondensaty wodne i oleiste, składające się z mieszaniny olejów i smół, wody oraz składników organicznych (kwasy i alkohole) [10,11]. W pracy [12] przedstawiono analizę pomiarów TG/DTG osadów ściekowych. Stwierdzono, że początkowo osady tracą wilgoć, a potem zachodzi dwustopniowy proces odgazowania części lotnych, z różną szybkością ich wydzielania. Pierwszy etap nagrzewania, od temperatury otoczenia do ok.110°C związany jest z wydzieleniem wilgoci analitycznej, zawartej w badanych próbkach osadów ściekowych. W przedziale temperatur 130-210°C osady wykazują dalszy ubytek masy próbki, który można interpretować jako ubytek wody związanej chemicznie z paliwem [13]. Następnie obserwuje się rozkład materii organicznej osadu. W zakresie temperatur 200-330°C zaczyna się termiczny rozkład składników ligniny oraz hemicelulozy. W zakresie temperatur 330-400°C rozkłada się natomiast celuloza [14]. W kolejnym etapie rozkłada się materia organiczna będąca produktem działania osadu czynnego [15]. Najbardziej intensywne odgazowanie obserwuje się w przedziale temperatur 210 - 410°C, gdzie rozkładowi ulega celuloza, pochodząca z odpadów papierowych oraz z zawartej w ściekach materii roślinnej. Według [16,17] celuloza może stanowić dwadzieścia do trzydziestu kilku procent suchej masy osadu ściekowego. Dlatego głównym składnikiem osadów są substancje powstałe w osadzie wstępnym. W tym zakresie temperatur krzywe mają bardzo podobny przebieg. Pik maksymalny kończy się przed osiągnięciem przez próbkę paliwa temperatury 400°C. Kolejny przedział temperatur (410-550°C) odpowiada rozkładowi części lotnych powstałych w trakcie działania na ścieki osadu czynnego [14]. Etap ten wskazuje na największy udział w osadzie składników powstałych w trakcie działania osadu czynnego. W osadzie ściekowym są minerały ilaste, których głównym składnikiem jest kaolinit, którego rozkład do tzw. metakaolinitu zachodzi w przedziale temperatur 450-700°C i wiąże się z dehydroksylacją i wydzieleniem wody [18]. Kolejny etap rozkładu osadu zachodzi w zakresie temperatur pomiędzy 670 a 750°C, z maksimum przypadającym na 710°C. Za ten pik odpowiedzialny jest rozkład węglanu wapnia zawartego w osadzie ściekowym, dodawanego do osadu w ramach higienizacji [13,14].

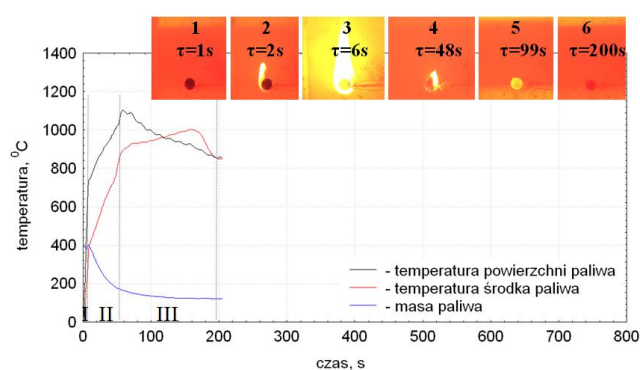
Charakterystykę oraz przebieg procesów termicznych osadów ściekowych, w odniesieniu do paliw węglowych oraz biomasy zaprezentowano, m.in. w pracach [19-21]. Przykładowo, w pracy [21] zaprezentowano kinetykę spalania osadów ściekowych na tle m.in. węgla kamiennego oraz wierzby energetycznej. Na rys.1.4. przedstawiono wizualizację przebiegu procesu spalania analizowanych paliw, w odniesieniu do zarejestrowanych zmian ich temperatury oraz masy. Umożliwiły ona wnikliwą interpretację zjawiska na poszczególnych etapach spalania (nagrzewanie, odparowanie wilgoci, odgazowanie i spalanie części lotnych, wypalanie karbonizatu). Stwierdzono, iż po wprowadzeniu paliwa do komory spalania następuje jego zapłon za pośrednictwem części lotnych wydzielających się intensywnie z paliwa. Wizualna obserwacja procesu wskazuje, że moment ten odpowiada pojawieniu się płomienia palących się części lotnych, a rejestracja zmian temperatury paliwa dowodzi, iż w tym momencie następuje przyspieszenie nagrzewania paliwa. Od chwili zapłonu paliwa za pośrednictwem części lotnych temperatura powierzchni paliwa intensywnie rośnie, by po pewnym czasie uzyskać wartość maksymalną. Zapłon paliwa za pośrednictwem części lotnych prowadzi ponadto do wzrostu temperatury w środku paliwa. Wzrost zawartości części lotnych w paliwie intensyfikuje zatem przebieg procesu spalania. Po uzyskaniu przez powierzchnię paliwa temperatury maksymalnej, obserwuje się stopniowy spadek jej wartości, wskazujący na ochładzanie powierzchni paliwa, związane z narastaniem warstwy popiołu oraz przesuwanym frontu spalania w głąb próbki. Zaobserwowano, iż najdłuższym etapem spalania paliw jest

wypalanie karbonizatu, stanowiące zdecydowany procent całkowitego czasu procesu, zwłaszcza w przypadku paliw wyżej uwęglonych.

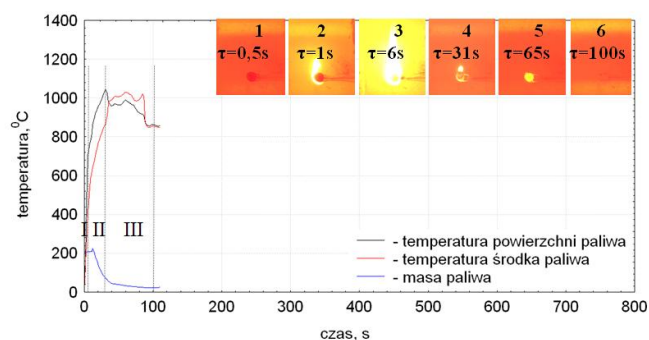
a)



b)



c)



Rys.1.4. Wizualizacja przebiegu spalania paliw brykietowanych (I-nagrzewanie i odparowanie wilgoci (1), II-odgazowanie i spalanie części lotnych (2-4), III- kontynuacja spalania części lotnych oraz wypalanie karbonizatu (5); popiół (6)): a) węgiel kamienny, b) osad ściekowy c) wierzba energetyczna [21]

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań TG/DSC, wykonanych dla osadów ściekowych, węgla kamiennego oraz wierzby energetycznej. Umożliwiły one ilościową analizę porównawczą efektów cieplnych towarzyszących procesowi spalania różniących się od siebie właściwościami paliw.

2. Stanowisko badawcze i metodyka pomiarów

Pomiarom termicznym poddano paliwa o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych: wierzbę energetyczną, osad ściekowy oraz węgiel kamienny. W tabeli 2.1. przedstawiono analizę techniczną i

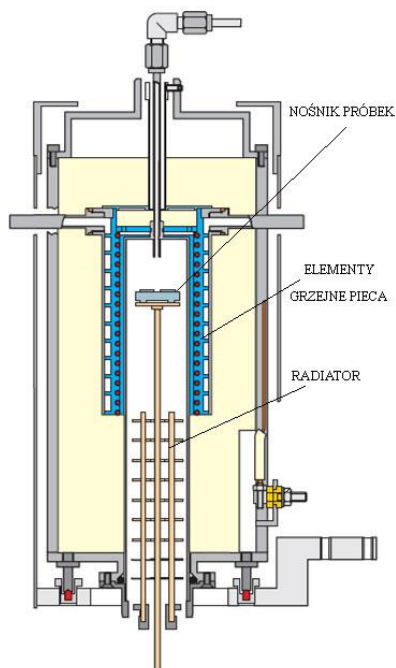
elementarną paliw, w tabeli 2.2. natomiast parametry pomiarów TG-DSC, wykonanych z wykorzystaniem stanowiska badawczego (rys. 2.1).

Tabela 2.1. Analiza techniczna i elementarna analizowanych paliw*

Oznaczenie			Osady ściekowe	Wierzba energetyczna	Węgiel kamienny
ANALIZA TECHNICZNA					
Zawartość wilgoci	W^a	%	4,94	7,42	10,08
Zawartość części lotnych	V^a	%	51,44	69,65	28,91
Zawartość popiołu	A^a	%	36,44	2,23	11,07
Wartość opałowa	Q_i^a	kJ/kg	12574	16828	23488
ANALIZA ELEMENTARNA					
Zawartość pierwiastka węgla	C_t^a	%	30,77	44,65	59,89
Zawartość pierwiastka wodoru	H_t^a	%	3,92	6,12	3,62
Zawartość pierwiastka azotu	N^a	%	4,26	0,69	1,17
Zawartość pierwiastka tlenu	O_d^a	%	18,23	38,83	12,89
Zawartość pierwiastka siarki	S_t^a	%	1,44	0,06	1,71

*Badania wykonane na zlecenie przez firmę zewnętrzną

Badania przeprowadzono w Wydziałowym Laboratorium Badań Termofizycznych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, wykorzystując urządzenie, STA 449 F3 Jupiter firmy NETZSCH, umożliwiające jednoczesną analizę termiczną z wykorzystaniem dwóch technik badawczych: termogravimetrii i skaningowej kalymetrii różnicowej (TG-DSC), w stosunku do jednej próbki. Umożliwiło to uzyskanie niezależnych sygnałów rejestrowanych w tych samych warunkach pomiarowych tj. szybkość grzania czy atmosfera, a tym samym uzyskanie kompleksowej informacji dotyczącej charakterystyki cieplnej badanej próbki. Kalibracja temperaturowa oraz kalibracji czułości zostały przeprowadzone na pięciu substancjach wzorcowych (In, Sn, Bi, Al i Au). Schemat aparatu został przedstawiony na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Ideowy schemat aparatu do różnicowej analizy termicznej. Schemat został opublikowany za zgodą firmy NETZSCH Group [22]

Wszystkie przeprowadzone analizy były prowadzone w tyglach platynowych w atmosferze syntetycznego powietrza, przy przepływie gazu w komorze roboczej 40 dm³/min. Szczegóły pomiarowe przedstawiono w tablicy 2.2.

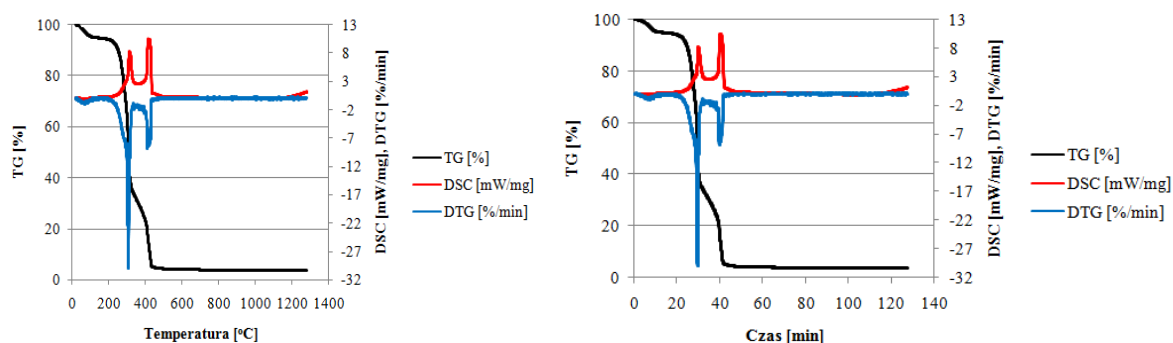
Tabela 2.2. Metodyka pomiarów TG-DSC paliw

Typ pieca	Pt S
Typ nośnika	TG-DSC
Typ pomiaru	Sample with correction
Rodzaj tygla / przykrywka	Al ₂ O ₃ / NIE
Atmosfera / szybkość przepływu gazu	Powietrze / dm ³ /min
Program temperaturowy	20 – 1300°C
Szybkość grzania	10 oC/min
Masy próbek dla pomiarów w atmosferze powietrza:	mg
Wierzba energetyczna	17,5
Osad ściekowy	17,6
Węgiel kamienny	17,5

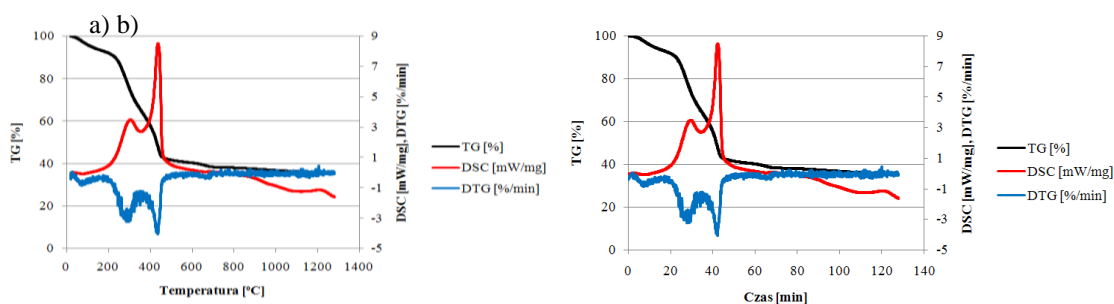
3. Analiza wyników pomiarów

Rysunki 3.1.-3.3. ilustrują wyniki termicznych pomiarów TG-DSC wykonanych dla węgla kamiennego, wierzby energetycznej oraz osadów ściekowych, w atmosferze powietrza. Analizę zachowania paliw na poszczególnych etapach procesu opracowano w postaci tabel 3.1.-3.6.

a)b)



Rys.3.1. Krzywe TG-DTA procesu spalania dla wierzby energetycznej: a) w odniesieniu do temperatury procesu; b) w odniesieniu do czasu procesu



Rys.3.2. Krzywe TG-DTA procesu spalania dla osadu ściekowego: a) w odniesieniu do temperatury procesu; b) w odniesieniu do czasu procesu

Tabela 3.4. Charakterystyczne etapy procesu oraz piki podczas spalania osadów ściekowych

Pomiar	Charakterystyczne etapy procesu oraz piki	
	Nagrzewanie, odparowanie wilgoci, odgazowanie i spalanie części lotnych	Odgazowanie i spalanie części lotnych, wypalanie karbonizatu
Temperatura [°C]	20,01 ÷ 180,01	180,01 ÷ 510,01
Czas [min]	0 ÷ 17,75	17,75 ÷ 49,92
TG [%]	7,2	51,33
DTG [%/min]	P(74,01°C; 7,54min; 0,84%/min)	P(289,01°C; 28,01min; 3,24%/min) P(437,01°C; 42,33min; 4,04%/min)*
DSC [mW/mg]	P(75,01°C; 7,64min; 0,08 mW/mg) Efekt endotermiczny	P(307,01°C; 29,70min; 3,49mW/mg) P(438,01°C; 42,42min; 8,50mW/mg)* Efekt egzotermiczny
*maksymalna szybkość procesu P – charakterystyczny pik t – temperatura, °C τ – czas, min		

Tabela 3.5. Charakterystyczne etapy procesu oraz piki podczas spalania węgla kamiennego

Pomiar	Charakterystyczne etapy procesu oraz piki	
	Nagrzewanie, odparowanie wilgoci, odgazowanie i spalanie części lotnych	Odgazowanie i spalanie części lotnych, wypalanie karbonizatu
Temperatura [°C]	20,01 ÷ 274,01	274,01 ÷ 605,01
Czas [min]	0 ÷ 26,67	26,67 ÷ 59,45
TG [%]	2	92,76
DTG [%/min]	P(64,01°C; 6,51min; 0,51%/min)	P(513,01°C; 49,66min; 6,97%/min)*
DSC [mW/mg]	P(63,01°C; 6,40min; 0,01 mW/mg) Efekt endotermiczny	P(565,01°C; 54,96min; 11,04mW/mg)* Efekt egzotermiczny
*maksymalna szybkość procesu P – charakterystyczny pik t – temperatura, °C τ – czas, min		

Tabela 3.6. Maksymalna zmiana masy paliwa

Paliwo	Maksymalna zmiana masy paliwa (sporządzona na podstawie krzywych TG/DTG)			Etapy procesu
Wierzba energetyczna	$t_1 = 152,88^\circ\text{C}$ $\tau_1 = 15,19\text{min}$ $\text{DTG}_1 = 0,01\%/ \text{min}$	$t_2 = 308,88^\circ\text{C}$ $\tau_2 = 29,76\text{min}$ $\text{DTG}_2 = 30,03\%/ \text{min}$	$\Delta t = 156^\circ\text{C}$ $\Delta \tau = 14,57\text{min}$ $\Delta m = 44,43\%$	Odgazowanie, spalanie części lotnych
	$t_1 = 383,88^\circ\text{C}$ $\tau_1 = 37,31\text{min}$ $\text{DTG}_1 = 1,69\%/ \text{min}$	$t_2 = 411,88^\circ\text{C}$ $\tau_2 = 39,92\text{min}$ $\text{DTG}_2 = 2,66\%/ \text{min}$	$\Delta t = 28^\circ\text{C}$ $\Delta \tau = 2,61\text{min}$ $\Delta m = 8,1\%$	Wypalanie karbonizatu
Osad ściekowy	$t_1 = 180,01^\circ\text{C}$ $\tau_1 = 17,75\text{min}$ $\text{DTG}_1 = 0,47\%/ \text{min}$	$t_2 = 289,01^\circ\text{C}$ $\tau_2 = 28,01\text{min}$ $\text{DTG}_2 = 3,24\%/ \text{min}$	$\Delta t = 109^\circ\text{C}$ $\Delta \tau = 10,26\text{min}$ $\Delta m = 14,31\%$	Odgazowanie, spalanie części lotnych
	$t_1 = 352,01^\circ\text{C}$ $\tau_1 = 34,15\text{min}$ $\text{DTG}_1 = 1,23\%/ \text{min}$	$t_2 = 437,01^\circ\text{C}$ $\tau_2 = 42,33\text{min}$ $\text{DTG}_2 = 4,04\%/ \text{min}$	$\Delta t = 85^\circ\text{C}$ $\Delta \tau = 8,18\text{min}$ $\Delta m = 17,61\%$	Wypalanie karbonizatu
Węgiel kamienny	$t_1 = 274,01^\circ\text{C}$ $\tau_1 = 26,67\text{min}$ $\text{DTG}_1 = 0,14\%/ \text{min}$	$t_2 = 513,01^\circ\text{C}$ $\tau_2 = 49,66\text{min}$ $\text{DTG}_2 = 6,97\%/ \text{min}$	$\Delta t = 239^\circ\text{C}$ $\Delta \tau = 22,99\text{min}$ $\Delta m = 52,08\%$	Wypalanie karbonizatu
t – temperatura, °C τ – czas, min				

Wykazano, iż osady ściekowe charakteryzują się największym ubytkiem masy w początkowych etapach procesu (do 20 min.), co świadczy o specyfice odgazowania tego typu paliwa (w niskiej temperaturze) oraz nakładaniu się procesów odparowania i wydzielania części lotnych. Osad ściekowy spala się o 9,93% dłużej od wierzby energetycznej i o 16,03% krócej od węgla kamiennego (tabele 3.1, 3.2). Spośród wszystkich rozpatrywanych paliw, najbardziej reaktywna jest wierzba energetyczna. Odgazowuje ona najintensywniej już w temperaturze 308,88°C (DTG=30,03%/min). Fakt ten potwierdza również analiza przedstawiona w tabelicy 3.6. Maksymalna

wartość DSC, w przypadku biomasy, przypada jednak na etap spalania karbonizatu, przy temperaturze 416,88°C (DSC=10,43mW/mg), który jest procesem egzotermicznym (tabela 3.3). Zarówno wierzbę energetyczną, jak i osady ściekowe wyróżnia specyfika odgazowania części lotnych z paliwa (dwa główne piki procesu), co odzwierciedlają krzywe DTG oraz DSC (rys. 3.1-3.3). Osady ściekowe wykazują najintensywniejszy ubytek masy (T=437,01°C; DTG=4,04%/min) w temperaturze wyższej od biomasy (T=308,88°C; DTG=30,03%/min), lecz niższej od węgla kamiennego (T=513,01°C; DTG=6,97%/min) – tabele 3.3-3.5. Najwyższą wartość DSC stwierdzono w przypadku węgla kamiennego (T=565,01°C; DSC=11,04mW/mg), a potem kolejno dla wierzby energetycznej (T=416,88°C; DSC=10,43mW/mg) i osadu ściekowego (T=438,01°C; DSC=8,50mW/mg). Jest to ściśle związane z właściwościami paliw oraz zawartością w nich pierwiastka węgla i ich wartością opałową.

4. Wnioski

Osady ściekowe wykazują większą reaktywność od węgla kamiennego, lecz niższą od wierzby energetycznej. Podobnie do wierzby energetycznej, osady ściekowe charakteryzuje dwuetapowość procesu odgazowania części lotnych.

Osady ściekowe wykazują najintensywniejszy ubytek masy w temperaturze 437,01°C, wyższej od biomasy (T=308,88°C), lecz niższej od węgla kamiennego (T=513,01°C).

Najniższą wartość DSC zanotowano w przypadku spalania osadu ściekowego (8,50mW/mg), a wyższe kolejno dla: wierzby energetycznej (10,43mW/mg) oraz węgla kamiennego (11,04mW/mg).

Literatura

1. Ochrona Środowiska 2000-2014. Główny Urząd Statystyczny. Informacje i Opracowania Statystyczne, Warszawa 2000-2014.
2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu.
3. Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014” (Monitor Polski Nr 101, Poz. 1183).
4. Werther, J., Ogada, T.: Sewage sludge combustion. Progress in Energy and Combustion Science 25 (1999), s. 55–116.
5. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE).
6. Fukas-Płonka Ł.: Kryteria wyboru metod przeróbki i unieszkodliwiania osadów ściekowych. IV Ogólnopol. Konf. Szkol., 2013, Starachowice-Kozienice, s. 22-31.
7. Kordylewski W. (red): Spalanie i paliwa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław(2005), pp. 171-174.
8. Tillman D.A. et al.: Wood Combustion. Academic Press. New York, 1981.
9. Prosiński S.: Chemia drewna. PWRiL, Warszawa 1984.
10. Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. WN PWN, Warszawa 2002.
11. Piecuch T., Juraszka B., Dąbek L.: Spalanie i piroliza odpadów oraz ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin. Wydawnictwo uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2002.
12. Hycaj G., Król K., Moroń W., Ferens W.: Spalanie osadów ściekowych. Archiwum spalania, vol. 6, nr 1-4 (2006), pp. 143-151.
13. Biaggini E., Lippi F., Petarca L., Tagnotti L.: Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. Fuel 81 (2002), pp.1041-1050.
14. Collura S., Azambre B., Weber J.-V.: Thermal behavior of Miscanthus grasses, an alternative biological fuel. Environmental Chemistry Letters 2 (2005), pp. 95-99.

15. Fogueras M.B., Diaz R.M., Xiberta Jorge.: Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal. *Energy* 30 (2005), pp. 1079-1091.
 16. Honda S., Miyata N., Iwahori K.: Recovery of biomass cellulose from waste sewage sludge. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 1 (2002), pp.46-50.
 17. Li G., Zhang F., Sun Y., Wong J.W.C., Fang M.: Chemical evaluation of sewage sludge composting as a mature indicator for composting process. *Water, Air, and Soil Pollution* 132(2001), pp.333-345.
 18. Saikia N., Sengupta P., Kumar Gogoi P., Borthakur P.Ch.: Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge. *Applied Clay Science* 22(2002), pp.93-102.
 19. Kijo-Kleczkowska A., Szumera M., Środa K.: Comparative analysis TG/DTG and DTA solid fuels in an air atmosphere (artykuł wysłany do Archives of Mining Sciences, 2014).
 20. Kijo-Kleczkowska A., Szumera M., Środa K.: Thermal analysis of solid fuels in an inert atmosphere (artykuł wysłany do Archives of Mining Sciences, 2014).
 21. Kijo-Kleczkowska A., Kosowska-Golachowska M., Gajewski W., Środa K., Musiał T., Wolski K.: Spalanie osadów ściekowych w odniesieniu do węgla i biomasy. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Mechanika*, z.86, nr 3, 2014.
 22. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>(styczeń, 2015).
-

