



# Charakterystyka fizyko-chemiczna wybranych paliw alternatywnych i ich mieszanin z paliwami węglowymi

Jan J. HYCENAR<sup>1)</sup>, Karel HONYSCH<sup>2)</sup>, Barbara TORA<sup>3)</sup>, Stanisław BUDZYŃ<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ecocoal Consulting Center Katowice

<sup>2)</sup> EOP & Hoka s.r.o Opatovice nad Labem

<sup>3)</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii

<sup>4)</sup> AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw

DOI: 10.29227/IM-2017-02-22

## Streszczenie

Na rynku paliwowym coraz częściej spotykamy się z tendencjami tworzenia mieszanek paliwowych na bazie węgla i wysokoenergetycznych ubocznych produktów z termicznej przeróbki surowców i odpadów. Często dokonywane analizy wysokoenergetycznych ubocznych produktów i paliw alternatywnych udowadniają, że na ich paliwowe zastosowanie nie zawsze wystarczy znajomość ich ciepła spalania i wartości opałowej, ale również nieodzowną jest znajomość zawartości szeregu składników chemicznych oraz ocena ich zachowania się w procesie spalania i jakości emisji produktów spalania. W szeregu przypadkach, kiedy oceniane materiały ostatecznie nie nadawały się do wytwarzania handlowych mieszanek paliwowych, rozszerzone badania wykazywały na ich przydatność jako wypełniacze, sorbenty i substraty do innych ukierunkowanych produkcji.

Słowa kluczowe: wysokoenergetyczne uboczne produkty przerobu odpadów, paliwa alternatywne, stałe produkty z pirolizy odpadów organicznych

## Wprowadzenie

Rozwój technologii przerobu szeregu odpadów komunalnych, gospodarczych i przemysłowych, w wielu przypadkach, stało się źródłem alternatywnych paliw. W zależności od rodzaju i technologii ich przetwarzania uzyskujemy materiały o bardzo zróżnicowanych właściwościach energetycznych i składzie chemicznym i fizycznym. Wiele z nich znacząco odbiega od tradycyjnych paliw kopalnych i swoimi właściwościami energetycznymi znacząco ich przewyższają.

W niniejszej analizie zostały omówione doświadczenia z wybranymi paliwami alternatywnymi z procesu pirolizy metanu i gumy oraz zgazowania poliwęglowodorowych odpadów.

Dla określenia bazy surowcowej do wytwarzania produktów pirolitycznych, analizowano możliwości i celowości zastosowania karbonizatów do poprawy kaloryczności paliw węglowych, analizowano ich wpływ nie tylko na właściwości energetyczne ale również na właściwości eksploatacyjne (spalanie) i wymagania środowiskowe [1].

## Paliwa alternatywne z procesów wysokotemperaturowych

### Paliwa alternatywne z procesu konwersji metanu

W wyniku konwersji metanu z parą wodną w temperaturach 740–850°C na katalizatorze niklowym i konwersji tlenku węgla w temperaturze 320–420°C na katalizatorze Fe-Cr-Cu, w produkcie reakcji występują: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> i C (sadza) [2]. Źródłem

sadzy są również inne procesy jak wytwarzanie acetyleny, procesy krakingowe.

Wytwarzana i zgromadzona w składowisku sadza (około 40 tys.ton) charakteryzuje się wysokimi parametrami energetycznymi, co ilustrują dane w tabeli 1. W osadniku występuje jako pulpa o zawartości wody 76–80% i składników mineralnych od 2,3 do 12%. Niestety, ze względu na znaczące zawartości pierwiastków toksycznych (w tabeli wymienione tylko składniki przekraczające dopuszczalne wartości) w aktualnym stanie prawnym stanowi odpad niebezpieczny (kod 06 13 03), co uniemożliwia wykorzystanie ich do tworzenia tradycyjnych mieszanek paliwowych.

Przeprowadzone prace studyjne i badawcze wykazały, że jednym z etapów rozwiązania problemu jest nadanie im struktury gwarantującej odporność na erozję wietrzną i wodną. Uzyskanie trwałych granul jest tylko sprawą odpowiedniego doboru spoiwa i warunków granulowania.

Zabezpieczenie środowiska przed ujemnym oddziaływaniem sadzy i wykorzystaniem wartości kalorycznych sadzy jest ich zgazowanie w reaktorach z ciekłym odprowadzaniem wytworzonego żużla (do 2000°C). W takim przypadku dochodzi do wityfikacji i immobilizacji ciężkich metali i spadek ich zawartości w cieściach wodnych [3].

W przypadku metali lekkich, w procesie zgazowania, może dochodzić do ich odparowania i kondensacji w strefie najdrobniejszych frakcji ziarnowych popiołów lotnych. To zjawisko wykorzystano do wydzielania

Tabela 1. Charakterystyka sadzy uzyskiwanej z procesów pirolizy metanu

Table 1. Characteristics of soot obtained from methane pyrolysis processes

L.p.	Rodzaj oznaczenia	Jednostki	Sadza luzem, według			Sadza granulowana, według ECC
			POLCARG O CEMEX*	ECC	AGH	
1.	STAN ANALITYCZNY					
1.1	- Wilgoć	%	1,08	2,1		7,4
1.2	- Popiół	%	9,56	5,5		15,5
1.3	- Ciepło spalania	Kj/kg	29.263	30.915		23.995
1.4	- Wartość opałowa	Kj/kg	28.182	29.773		22.904
1.5	- Siarka całkowita	%	0,28	0,16		0,73
1.6	- Wilgoć przemijająca	%	73,72	0,0		0,9
1.7	- Zawartość węgla C	%	80-90	-		-
1.8.	- Zawartość części lotnych	%	8,0-11	-		-
2.	STAN ROBOCZY					
2.1	- Wilgotność całkowita	%	74,00	2,1		8,2
2.2	- Popiół	%	2,51	5,5		15,4
2.3.	- Wartość opałowa	Kj/kg	5.606	29,767		2.2676
2.4.	- Siarka całkowita	%	0,06	0,16		0,72
3.	ZAWARTOŚĆ MIKROSKŁADNIKÓW I SUBSTANCJI TOKSYCZNYCH*					
3.1	- Arsen	mg/kg	37	-	-	-
3.2	- Ołów	mg/kg	30	-	-	-
3.3	- Kadm	mg/kg	1,0	-	-	-
3.4	- Chrom	mg/kg	32	-	-	-
3.5	- Kobalt	mg/kg	2,9	-	-	-
3.6	- Miedź	mg/kg	100	-	-	-
3.7	- Nikiel	mg/kg	27	-	-	-
3.8	- Cynk	mg/kg	500	-	-	-
3.9	- Rtęć	mg/kg	3,7	-	-	-
3.10	- Beryl	mg/kg	0,49	-	-	-

i sprzedaży koncentratów germanu z instalacji IGCC, ze spalania węgla i koksu naftowego [4].

### **Paliwa alternatywne z pirolizy gumy**

Próby i wdrożenia wtórnego zagospodarowania wyrobów gumowych mają bardzo bogatą historię i trwają, przeszło 150 lat. Procesy depolimeryzacji, zgazowania i pirolizy gumy prowadzone są zazwyczaj do uzyskania gazów palnych, frakcji olejowych i woskowych oraz karbonizatu (sadza, koks, węgiel aktywny).

W miarę rozwoju pirolitycznych metod przetwarzania odpadów gumowych wzrasta ilość karbonizatów, znanych także pod nazwami węgla popirolitycznego, sadzy, char, carbon black itp. Proces pirolizy gumy, a w szczególności opon samochodowych, dzisiaj jest ogólnie dostępny i bogato opisany w literaturze zagranicznej i krajowej [5,6,7]. O rozpowszechnianiu technologii decydują przede wszystkim problemy ekonomiczne i ekologiczne oraz rynek zbytu.

W zależności od technologii pirolizy i właściwości wsadu, ilość otrzymywanego karbonizatu waha się od 22 do 49%, pozostałymi produktami jest gaz i olej popirolityczny. W tych warunkach również skład i właściwości karbonizatów znacznie się różnią.

Udostępniona do oceny sadza nie różniła się od

opisywanych w literaturze, pomimo bardzo wysokiej kaloryczności, ciepło spalania rzędu 30 MJ/kg nie została zakwalifikowana, jako samodzielne lub składnik do paliw dla tradycyjnych palenisk. Tego rodzaju materiał może natomiast okazać się bardzo skutecznym paliwem w niektórych procesach technologicznych, z jednej strony dużego rozdrobnienia i immobilizacji niebezpiecznych składników w strukturze wyrobu.

Uwzględniając stan fizyczny i skład chemiczny sadzy, bardziej celowym jest wykorzystać surowe karbonizaty do produkcji wypełniaczy i sorbentów. Przeprowadzone próby fizycznego wzbogacania surowych karbonizatów umożliwiły uzyskiwanie wysokiej, jakości napełniaczy, a poprzez ich dalsze granulowanie i obróbkę termiczną, adsorbentów o wysokiej zdolności sorpcyjnej.

### **Paliwo alternatywne ze zgazowania poliwęglowodorowych odpadów**

Karbonizat PEP stanowi zwęgloną i odgazowaną część ze stałych odpadów poliolefinowych z procesu ich zgazowania/pirolizy (temperatury około 400°C) [8]. Pod względem fizycznym stanowi ciało stałe, o strukturze przechłodzonej cieczy, nie ulegającej samoczynnie rozpadowi w warunkach atmosferycznych ani też w wodzie – materiał obojętny dla środowiska. Wydzie-

Tabela 2. Charakterystyka Karbonizatu PEP i miazu M15 przyjętego do analiz mieszanek

Table 2. Characteristics of char PEP and fine coal M15 used for the analysis of mixtures

L. p.	Paliwo		Karbonizat PEP				Miaz M15 przyjęty do analiz	Różnica pozyceji (6 – 7)
			CLP-B	ECC	AGH	Przyjęte do analiz		
1	2		3	4	5	6	7	8
1.	WŁAŚCIWOŚCI EKSPLOATACYJNE							
	Zawartość wilgoci	%	0,5	1,7		1,0	-	
	Zawartość popiołu	%	8,6	8,9		8,8		
	Ciepło spalania	kJ/kg	40 900	39 501		40 000		
	Zawartość siarki	%	0,15	1,13		1,00		
	Węgiel pierwiastkowy	%	78,1	-		78	54	
	Zawartość chloru	%	0,24	-		0,24	0,22	
	Zawartość rtęci	ppm	0,009	-		0,009		
	Zaw. części lotnych	%	-	84,77		84	40	+ 44
2.	STAN ROBOCZY							
	Zawartość wilgoci	%	0,6	1,72		1,0	8,4	- 7,4
	Zawartość popiołu	%	8,6	8,9		8,8	40,0	- 31,8
	Wartość opałowa	kJ/kg	40 772	38 298		39 000	15 218	23 783
	Zawartość siarki	%	0,15	1,13		1,00	0,53	+ 0,47
3.	CHARAKTERYSTYCZNE TEMPERATURY atmosfera redukująca							
	<b>Temperatura:</b>							
	- spiekania	°C	1 080			1 080	950	+ 130
	- mięknięcia	°C	1 150			1 150	1 430	- 280
	- topienia	°C	1 190			1 190	1 480	- 270
	- płynięcia	°C	1 220			1 220	>1 500	- 280
4.	SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU							
	- SiO <sub>2</sub>	%	39,3			39,3	54,21	- 14,9
	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6,50			6,50	28,44	- 21,9
	- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	7,44			7,44	6,67	+ 0,77
	- CaO	%	23,6			23,6	1,54	- 22,1
	- MgO	%	1,85			1,85	1,86	- 0,01
	- Na <sub>2</sub> O	%	2,31			2,31	0,68	+ 1,63
	- K <sub>2</sub> O	%	1,06			1,06	3,24	- 2,18
	- TiO <sub>2</sub>	%	11,1			11,1	1,14	+ 9,96
	- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,741			0,741	-	-

lana leizna z procesu zgazowania/pirolizy podlega zazwyczaj granulowaniu lub/i dokruszaniu.

Pod względem chemicznym jest zbiorem wysoko-węglonych związków, powszechnie określanych jako karbonizat, koks, karboid itp. Karbonizaty poddawane działaniu podwyższanych temperatur częściowo ulegają nadtapianiu przy równoczesnym zachodzeniu reakcji utlenienia, powyżej określonej temperatury przebiegających gwałtownie z wydzielaniem dużych porcji energii cieplnej i promieniowania. W zależności od surowca poddawanego termicznej technologii depolimeryzacji, wydzielany karbonizat może zawierać zanieczyszczenia krzemionką, pigmentami i wypełniaczami.

Właściwości i skład fizyczny i chemiczny analizowanego Karbonizatu PEP podaje tabela 3-1. Z punktu widzenia wymagań na paliwa, Karbonizat PEP charakteryzuje się bardzo wysokimi parametrami energetycznymi, m.in. następującymi:

- ciepło spalania około 40 MJ/kg;
- zawartość popiołu poniżej 10,0%;
- zawartość siarki całkowitej poniżej 1,5%.

Na podstawie wykonanych analiz wyników badań wynika, że Karbonizat PEP spełnia wymagania techniczne normy PN-EN 15359:2012 „Stałe Paliwa Wtórne – Wymagania Techniczne i Klasy”.

#### *Charakterystyka mieszanin miazów węglowych z karbonizatem*

Przy projektowaniu mieszanek, pod kątem wybranego parametru, należy brać pod uwagę nie tylko ich wartości i udział w mieszaninie, ale przede wszystkim znać czy dane parametry są adekwatne. Do parametrów adekwatnych należą:

- zawartości wody, popiołu, siarki, węgla pierwiastkowego
- zawartość związków chloru, rtęci, fosforu itd.
- wartość opałowa i ciepło spalania.

Wartość wypadkowa wybranego adekwatnego parametru mieszaniny, stanowi zależność liniową wartości i udziału składników, co obejmuje następująca zależność dla mieszanin dwuskładnikowych:

Tabela 3. Wyniki wpływu wielkości dodatku Karbonizatu PEP na właściwości mieszanek paliwowych

Table 3. Results of the influence of the PEP char additive on the properties of fuel blends

Lp	Parametr jakości		Udział Karbonizatu PEP w mieszance z miałem M15, %						
	Określenie	Jedn.	0	10	20	30	40	50	100
1.	Wartość opałowa	kJ/kg	15 218	17 596	19 974	22 353	24 731	27 109	39 000
2.	Zawartość popiołu	%	40	38,9	33,8	30,6	27,5	24,4	8,8
3.	Zawartość siarki	%	0,53	0,58	0,62	0,67	0,72	0,76	1,00
4.	Zawartość w popiele po spalaniu paliwa:								
	- SiO <sub>2</sub>		54,2	52,7	51,2	49,7	48,2	46,7	39,3
	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		28,4	26,2	24,0	21,8	20,0	17,4	6,5
	- CaO		1,54	3,76	5,95	8,16	10,4	12,6	23,6

$$Q = \frac{A_1 \cdot x + A_2 \cdot y}{x + y} = \frac{A_1 \cdot x + A_2 \cdot (100 - x)}{100} = \frac{x \cdot (A_1 - A_2) + 100 \cdot A_2}{100}$$

gdzie:

Q – wartość parametru mieszaniny, % lub kJ/kg

A<sub>1</sub> – wartość parametru A w składniku x, % lub kJ/kg

A<sub>2</sub> – wartość parametru A w składniku y, % lub kJ/kg

x – udział składnika w mieszaninie, %

y – udział składnika w mieszaninie, %

x + y = 100 %

Wyniki wpływu wielkości udziału Karbonizatu PEP na właściwości mieszanin paliw ilustrują dane w tabeli 3.1-1.

Tworzenie mieszanek z Karbonizatem PEP pozwala na uszlachetnianie mialu M15 nie tylko w zakresie kaloryczności, ale również w zakresie zapopielenia, części lotnych i zawartości węgla pierwiastkowego, które to mają istotny wpływ na poprawę procesu spalania i zmniejszenie emisji szkodliwych składników, w tym CO<sub>2</sub>.

W przypadku takich parametrów jak temperatury topliwości spalanych węgla, trudno jest wykazywać zależność liniową temperatur gdyż często dochodzi do tworzenia eutektyków o temperaturach znacznie odbiegających od temperatur zmieszanych składników. Te temperatury muszą być wyznaczane doświadczalnie. Przy dużych zawartościach Karbonizatu PEP (powyżej 30%) w mieszankach, należy zwrócić uwagę na charakterystykę temperaturową spalanego paliwa, mającego duży wpływ na zażużlowanie komór paleniskowych.

Do tej grupy parametrów należy również wielkość tworzenia/powstawania NO<sub>x</sub> w procesie spalania mieszanek. Ze wzrostem udziału składników wysokoenergetycznych w mieszaninie będą warunki do wzrostu temperatur spalania i zwiększenie emisji NO<sub>x</sub>.

Analizując właściwości przytoczonych mieszanek z mialu M15 i Karbonizatu PEP, w zależności od udziału ich składników, z mialu M15 można wytwarzać mialy wyższej klasy, a mianowicie:

- mial M17 o wartości opałowej 17 001 do 17 999 kJ/kg i zawartości popiołu poniżej 40% po-

przez 10% dodatek Karbonizatu PEP do mialu M15;

- mialy MIIA: klasy 18 wymaga 15% dodatku Karbonizatu PEP; klasy 19 wymaga 20% dodatku Karbonizatu PEP, a klasy 22 wymaga 30% dodatku Karbonizatu PEP.

Wyjaśnienia wymaga natomiast zawartość siarki w Karbonizacie PEP. W pierwszej próbce, CLP-B stwierdził zawartość siarki na poziomie 0,15%, gdy druga próbka wykazała zawartość siarki na poziomie 1,13%. Jeżeli nawet będą się potwierdzały te wyższe zawartości siarki to mieszanki będą zawierały poniżej 1%.

Analiza składu chemicznego popiołów ze spalania mialu M 15 i Karbonizatu PEP wykazuje natomiast znaczące różnice w zawartości poszczególnych związków chemicznych. Największe różnice wykazuje zawartość związków wapnia wynosząca 22,1 jednostek procentowych w stosunku do mialu M15 i odpowiednio wynoszą:

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, różnica 21,9 jednostek procentowych;
- SiO<sub>2</sub>, różnica 21,9 jednostek procentowych;
- TiO<sub>2</sub>, różnica 21,9 jednostek procentowych.

W wybranych przypadkach (utylicacji popiołów) o udziale Karbonizatu PEP w mieszankach z miałem M15 decydować będzie również zawartość wymienionych składników w ich popiołach. W przypadku potrzeby ograniczenia zawartości związków wapnia w popiołach, na przykład do 5% oznacza to, że udział Karbonizatu PEP nie powinien przekraczać 15%.

### Paliwa zawieszinowe

Jednym z dużych niedostatków większości paliw zawieszinowych węglowo-wodnych jest ich stosunkowo niska kaloryczność. Uzyskiwanie suspensji węglowo-wodnych o kaloryczności rzędu 20 MJ/kg wymaga stosowania węgla o parametrach powyżej 28 MJ/kg, co praktycznie wyklucza uzyskiwanie suspensji węglowo-wodnej o parametrach handlowych [9].

Przeprowadzone wstępne badania i próby wskazują na celowość uzyskiwania suspensji o najwyższych parametrach energetycznych, nie tylko o wysokiej kaloryczności ale również o niskim zapopieleniu oraz o obniżonej emisji NOx, z tytułu obecności wody w paliwie zawieszonym. Paliwo takie z powodzeniem będzie mogło zastępować oleje opałowe.

#### ***Podsumowanie doświadczeń z Karbonizatem PEP***

1. Paliwo alternatywne Karbonizat PEP charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami energetycznymi.

2. Przeprowadzone analizy wykazują możliwość i celowość zastosowania paliwa alternatywnego Karbonizatu PEP do sporządzania mieszanek z miazami energetycznymi z węgla kamiennego.

3. Analiza mieszanek wykazuje, że dodatek Karbonizatu PEP do miazów M15 powoduje nie tylko poprawę ich właściwości energetycznych, ale również warunki ich spalania i emisyjne.

4. Wstępne próby i badania wykazują bardzo dużą przydatność Karbonizatu PEP do wytwarzania paliw zawieszonych.

Autorzy składają podziękowania Panu Zbigniewowi Tokarzowi Prezesowi T-Technology i Panu Tomaszowi Józefiakowi Prezesowi EkoInvest za udostępnienie wyników badań i próbek paliw alternatywnych.

## Literatura – References

1. Hycnar J.J., Kadlec D.: Bilans ilościowo-jakościowy odpadów komunalnych jako surowców do procesu ich pirolizy. Ecocoal CC. Katowice 2013
2. Kopeć A., Koziół W.: Gaz ze źródeł lokalnych – tarnowskie źródło wytwarzania wodoru. Chemik 2012, nr 10
3. Hycnar J.J.: Produkty uboczne zgazowania węgla. (w) Termochemiczne przetwórstwo węgla i biomasy. Wyd. IChPW i Sigma PAN. Zabrze – Kraków 2003.
4. Hycnar J.J., Tora B.: Stan i perspektywy odzysku koncentratów metali z produktów spalania węgla. CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud. 2015, nr 2
5. Alsaleh A., Sattler M.L.: Waste Tire Pyrolysis\_ Influential Parameters and Product Properties.: Curr Sustainable Renewable Energy Rep. 2014, nr 1
6. Wojciechowski A., Żmuda W., Doliński A.: Rozkład termiczny opon – Zagospodarowanie karbonizatu. Logistyka 2014, nr 6
7. Czajczyńska D., Krzyżyńska R.: Piroliza jako metoda termicznej utylizacji zużytych opon. WWW.eko-dok.pl/2016.105.pdf
8. Opis procesu technologicznego recyklingu odpadów tworzyw sztucznych na karbonizat. Polymer Energy Polska Sp. z o.o. 2010
9. Hycnar J.J., Borowski G.: Metody podwyższania kaloryczności drobnoziarnistych odpadów węglowych. Politechnika Lubelska. Lublin 2016
10. R. POMYKAŁA, W. A. ŻMUDA, K. KAPUSTA, M. KRZAK, 2016 – Wykorzystanie wybranych surowców do przygotowania paliwa zawieszinowego na bazie węgla, Inżynieria Mineralna z. 1(37), Wyd. Polskiego Towarzystwa Przeróbki Kopalni, Kraków, s. 99–108.
11. V. LAPČÍK, J. JEŽ, 2016 –Technologie pirolitycznego odzysku energii z opon w Czechach, Inżynieria Mineralna z. 2(38), Wyd. Polskiego Towarzystwa Przeróbki Kopalni, Kraków, s. 233–240.

### *Physico-chemical Characteristics of Selected Alternative Fuels and their Mixtures with Carbon Fuels*

*On the fuel market, we are increasingly faced with tendencies to create carbon-based fuel mixtures and high-energy by-products from the thermal processing of raw materials and waste.*

*Frequent analysis of high-energy by-products and alternative fuels proves that for their fuel application is not always enough to know the heat of combustion and calorific value, but also the knowledge of the content of a number of chemical components and the assessment of their behavior in the combustion process and emission quality of combustion products is indispensable.*

*In a number of cases, when the evaluated materials were ultimately unsuitable for the production of commercial fuel mixtures, the extended tests showed their suitability as fillers, sorbents and substrates for other targeted productions.*

*Keywords: high energy by-products of waste processing, alternative fuels, solid products from organic waste pyrolysis*