

Emission of volatile organic compounds from a carbonized refuse-derived fuel

Emisja lotnych związków organicznych z karbonizowanego paliwa z odpadów

DOI: 10.15199/62.2019.9.21

An artificial refuse-derived fuel was prepd. by mixing waste paper (28.2%), waste plastics (47.0%), cardboard (10.0%), multimaterial packagings (5.0%), wood (1.9%), rubber (5.6%), textiles (2.2%) and kitchen waste (0.1%) and carbonized at 300°C under N₂. The fuel was then studied for calorific value (34.45 MJ/kg) and emission of volatile org. compds. by microextn. to solid phase and gas chromatog. anal. Twenty-six org. compds. were identified in the emitted gas. 2-Methylfuran, 2,5-dimethylfuran, PhH, PhMe and furfural were the main components of the emission.

Rozwiązaniem problemu nadmiernej podaży paliwa RDF (*refuse-derived fuel*) przy stosunkowo niskich jego parametrach paliwowych jest toryfikacja, w wyniku której powstaje CRDF (*carbonized RDF*) o wartości opałowej powyżej 25 MJ/kg. CRDF może być źródłem emisji lotnych związków organicznych (LZO). W związku z tym prowadzono prace nad optymalizacją procesu toryfikacji i wpływem morfologicznego składu RDF na jakość otrzymanego paliwa. Odrębną kwestią była optymalizacja procesu pod względem zmniejszenia emisji LZO. Zaprojektowano badania mające na celu określenie cech jakościowych LZO emitowanych przez CRDF z mieszaniny odpadów o znanym składzie, która została zoptymalizowana pod względem maksymalizacji zawartości kalorycznej CRDF. Toryfikację przeprowadzono w 300°C, z czasem retencji 60 min, w warunkach beztlenowych. Scharakteryzowano właściwości uzyskanego CRDF. Emisję LZO badano, po ich mikroekstrakcji do fazy stałej, wykorzystując technikę GC-MS. Wykazano, że dominującą grupą LZO uwalnianą z CRDF były furany.

Jednym z nowo rozwijanych kierunków zagospodarowania odpadów jest przekształcanie odpadów organicznych w paliwa o dużej zawartości węgla pierwiastkowego¹⁾. W tym celu zaproponowano proces toryfikacji²⁻⁵⁾. Wcześniejsze badania potwierdziły uzyskanie skarbonizowanego paliwa CRDF o wartości opałowej 21–26 MJ/kg⁶⁻⁸⁾, w zależności od kaloryczności początkowej frakcji RDF odpadów.

W Polsce całkowita roczna produkcja odpadów komunalnych wynosi ok. 12 Pg⁹⁾, z czego ok. 1,2 Pg jest termicznie wykorzystywane z odzyskiem energii^{10, 11)} w piecach cementowych. Pozostałą część frakcji palnej (ok. 1,4 Pg) poddaje się przekształcaniu termicznemu w spalarniach lub składa w celu dalszego przetwarzania. Znaczna część frakcji palnej jest poddawana magazynowaniu, co stwarza duże zagrożenie pożarowe. Znaczne masy niezagospodarowanego odpadu stanowią duży potencjał rozwoju technologii toryfikacji odpadów. Jednym ze zidentyfikowanych problemów związanych z toryfikacją odpadów jest potencjalny wpływ CRDF na środowisko poprzez emisję LZO^{12, 13)}. Wcześniejsze badania¹⁴⁾ wykazały, że z CRDF może być emitowanych ponad 80 LZO, w tym toksyczne pochodne benzenu. Rozwój technologii toryfikacji odpadów wymaga optymalizacji procesu w celu uzyskania możliwie wysokiej kaloryczności CRDF, ale konieczny jest także monitoring emisji LZO z uzyskiwanego CRDF. Z tego względu zaproponowano badania identyfikacyjne emitowanych LZO z CRDF o dużej kaloryczności.

Część doświadczalna

Materiały

Na podstawie badań literaturowych¹⁵⁻²⁴⁾ skomponowano próbkę RDF, w skład której wchodził papier (28,2%), tworzywa sztuczne (47,0%), karton (10,0%), opakowania wielomateriałowe (5,0%), drewno (1,9%), guma (5,6%), tekstylia (2,2%) i odpady kuchenne (0,1%). Ciepło spalania tej próbki wynosiło 31,09 MJ/kg.

W celu zapewnienia homogeniczności i czystości użytych materiałów zakupiono je w sklepie. Próbkę materiałów przed toryfikacją wysuszono w temp. 105°C przez 24 h w suszarce laboratoryjnej, a następnie zmielono w młynku nożowym do wielkości ziaren $\leq 0,425$ mm²⁵⁾.

Metodyka badań

Próbkę RDF (50 g) umieszczono w stalowym tyglu o pojemności ok. 150 mL i w piecu muflowym generowano CRDF w górnym zakresie temperaturowym toryfikacji (300°C) przez 60 min. Masa uzyskanego CRDF wyniosła 45,8 g (91,6% masy początkowej RDF). Wyniki badań²⁶⁾ wskazywały, że podczas toryfikacji w tych warunkach nastąpił 10-proc. wzrost kaloryczności toryfikowanego RDF. W celu zapew-

* Autor do korespondencji:

Instytut Inżynierii Rolniczej, Wydział Przyrodniczo-Technologiczny, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Chelmońskiego 37, 51-630 Wrocław, tel.: (71) 320-59-73, fax: (71) 348-24-86, e-mail: andrzej.bialowiec@upwr.edu.pl

nienia inertnych warunków proces prowadzono w atmosferze azotu przy przepływie gazu 10 L/min w trakcie pierwszych 5 min oraz 0,40 L/min w pozostałym czasie prowadzenia procesu. Nagrzewanie zaczęło po 5 min od rozpoczęcia wprowadzania gazu do aparatury. Odcięcie gazu nastąpiło, gdy temperatura wewnątrz pieca wyniosła 100°C.

W wytworzonym CRDF oznaczono zawartość wilgoci przy użyciu suszarki laboratoryjnej KBC65W zgodnie z normą²⁵⁾, straty przy prażeniu w piecu muflowym SNOL 8,1/1100 wg normy²⁷⁾, zawartość części niepalnych w piecu muflowym SNOL 8,1/1100 wg normy²⁸⁾ oraz ciepło spalania za pomocą kalorymetru automatycznego IKA C2000 Basic zgodnie z normą²⁹⁾.

Przygotowania do mikroekstrakcji SPME (*solid phase micro-extraction*) LZO z próbki CRDF polegały na odważeniu 0,7975 g tej próbki i przeniesieniu jej do fiolki (0,20 L) ze szkła bursztynowego (mikrolitr, Wheaton, Millville, NJ, USA), którą następnie zamknięto hermetyczną pół-dziurką z przegrodą Si wyłożoną PTFE. Po tym do przestrzeni nad fiolką zostało wprowadzone włókno SPME (PDMS/DVB/Carboxen, 1 cm długości, grubość powłoki 50/30 µm) i przez 30 min ekstrahowano LZO. Następnie włókno SPME wprowadzono do ogrzanej kolumny GC w celu desorpcji termicznej i analizowano wyekstrahowane związki.

Analizę chromatograficzną zaadsorbowanych LZO prowadzono metodą GC-MS. Do analizy próbek CRDF wykorzystano niestandardową wielowymiarową chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas GF-M (Microanalytics, Round Rock, TX, USA). GC-MS był zbudowany na standardzie Agilent 6890 (GC) i 5973 (MS) (Agilent technologies, Santa Clara, CA, USA). Część chromatograficzna miała kolumnę niepolarną (średnica wewnętrzna 30 m × 0,53 mm, 0,5 µm) połączoną szeregowo ze stałą kolumną ograniczającą i drugą kolumną polarną (średnica wewnętrzna 30 m × 0,53 mm, 0,5 µm). Eluaty z pierwszej kolumny były kierowane do drugiej kolumny, a eluaty z drugiej kolumny do spektrometru mas (MS). Używano oprogramowania do automatyzacji systemu i gromadzenia danych Multitrac v.6.00.1 (Microanalytics, Round Rock, TX, USA) i ChemStation E.01.01.335 (Agilent Technologies, SantaClara, CA, USA). Stosowano wlot GC *split-less* na 260°C i parametry przebiegu: początkowa temperatura w piecu 40°C, utrzymanie przez 3,0 min, następnie wzrost z szybkością 7°C/min do 240°C i utrzymanie tej temperatury przez 8 min i 43 s. Całkowity czas procesu wynosił 40 min. Jako gaz nośny stosowano hel o ultrawysokiej czystości (99,999%, Airgas, Des Moines, IA, USA). Zakres skanowania ustawiono w pełnym zakresie stosunku masy do ładunku (*m/z*) 34–350. Tryb elektrojonizacji (EI) ustawiono na anodzie jonizacji o wartości 70 eV.

Związki zidentyfikowano przez dopasowanie widm mas nieznanymi związkami z systemem wyszukiwania bibliotek MS BenchTop/PBM (Palisade Mass Spectrometry, Ithaca, NY, USA) i biblioteką widm masowych NIST11, ze zgodnością co najmniej 60%.

Wyniki badań i dyskusja

Właściwości fizykochemiczne CRDF

Paliwo wytworzone z badanej próbki charakteryzowało się małą zawartością wilgoci, której średnia wartość wynosiła 0,80% i była zbliżona do wartości przedstawionych w literaturze dotyczącej toryfikacji RDF z odpadów^{6, 22)} (1%). Zawartość materii organicznej i popiołu w CRDF różniła się od danych literaturowych i wyniosła odpowiednio 89,34% oraz 7,98% (wobec 75% dla zawartości materii organicznej oraz 20% dla zawartości popiołu^{6, 22)}). Duża zawartość części organicznych oraz mała zawartość popiołu mogły wynikać z tego, że próbka została wytworzona w sposób sztuczny i nie zawierała zanieczyszczeń w postaci części inertnych. Uzyskana wartość ciepła spalania wyniosła 34,45 MJ/kg. Wyniki podane przez innych badaczy²⁶⁾ wskazują, że kaloryczność produktu 60-minutowej toryfikacji prowadzonej w 300°C powinna wzrosnąć o 10%. W analizowanym przypadku powinno to być 34,20 MJ/kg. Wartość rzeczywista była o 0,25 MJ/kg (0,7%) większa niż teoretyczna.

LZO emitowane z CRDF

W tabeli przedstawiono wyniki jakościowej i ilościowej analizy LZO emitowanych z wytworzonego CRDF. Zidentyfikowano łącznie uwalnianie się 26 LZO przy czasie retencji poniżej 22 min. Były to związki z grupy alkanów, aldehydów, ketonów i związków heterocyklicznych. W próbce biowęgla wykryto także halogenek alkilu, węglowodory aromatyczne i fluorowcoalkany. Względny udział związków heterocyklicznych (furany) był bardzo duży. Przykładowo, pik identyfikowany dla metylofuranu stanowił aż 35,8% całkowitej powierzchni pików. Zidentyfikowano również potencjalnie szkodliwe węglowodory aromatyczne, takie jak benzen i toluen.

Taherymoosavi i współpracownicy¹³⁾ analizując biowęgiel otrzymany z kompostu, zwrócili uwagę na wytwarzanie się LZO z grupy BTEX. Spokas i współpracownicy¹²⁾ zidentyfikowali 140 różnych związków uwalnianych z 77 biowęgla wytworzonych bez udziału odpadów komunalnych. We wcześniejszych badaniach³⁰⁾ zidentyfikowano emisję ponad 80 LZO z CRDF. Były to (i) pochodne alkilowe benzenu lub fenoli (potencjalnie rakotwórcze 32 związki), (ii) pochodne alkilowe dwupierścieniowych węglodorów aromatycznych (16 związków), (iii) pochodne amin heterocyklicznych (7 związków), (iv) związki o niewielkim ryzyku zdrowotnym i środowiskowym obecne w żywności (22 związki) oraz (v) związki należące do innych grup lub o nieznannej strukturze (7 związków).

Większa liczba związków zidentyfikowanych w poprzednich badaniach mogła wynikać z tego, że CRDF³⁰⁾ wytworzony był z frakcji nadsitowej odpadów komunalnych. Substrat ten cechował się znacznie większym stopniem zanieczyszczenia niż mieszanina przygotowana w sposób sztuczny, z czystych substratów. Uzyskany wynik wskazał, że rodzaj substratu oraz stopień jego zanieczyszczenia ma istotny wpływ na powstawanie i emisję LZO.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest uzyskanie z komponentów odpadów komunalnych paliwa CRDF o kaloryczności 34 MJ/kg. Jakość tego paliwa pod względem energetycznym jest istotnie wyższa (31%) niż karbonizatów wytwarzanych z rzeczywistych odpadów komunalnych.

Badania emisji LZO wykazały uwalnianie się z wytworzonego CRDF 26 związków, przy czym dominującą grupą były furany. Mniejsza liczba zidentyfikowanych związków w porównaniu z wynikami wcześniejszych badań oraz innymi danymi literaturowymi może wynikać z mniejszego stopnia zanieczyszczenia substratu.

Przeprowadzone badania wstępne wskazują, że toryfikacja odpadów komunalnych jest obiecującym rozwiązaniem technologicznym wytwarzania wysokojakościowych paliw dla energetyki, jednakże potencjał do uwalniania LZO do atmosfery wymaga monitoringu tego procesu i badania wpływu składu substratu oraz parametrów technologicznych procesu toryfikacji na powstawanie i uwalnianie LZO z CRDF. Konieczne są zatem dalsze badania nad wpływem udziału różnych substratów w RDF na wytwarzanie i uwalnianie LZO.

Podziękowania

Badania przeprowadzono przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (2015–2019) – program Diamentowy Grant, projekt numer 0077/DIA/2015/44; jak również dzięki Fundacji Fulbrighta, która sfinansowała projekt „Research on pollutants emission from Carbonized Refuse Derived Fuel into the environment”, zrealizowanego na Iowa State University. Ponadto projekt ten był częściowo wspierany przez stację eksperymentalną Iowa Agriculture and Home Economics, Ames, Iowa. Projekt nr. IOW05556 (Future Challenges in Animal Production Systems: Seeking Solutions through Focused Facilitation) sponsorowane przez Hatch Act i fundusze stanu Iowa.

Otrzymano: 04-07-2019

Table. Volatile organic compounds in CRDF

Tabela. LZO oznaczone w CRDF

RT, min	Składnik	CAS	Zawartość, %	NIST	Jony PBM	Powierzchnia pików
2,58	Chlorometan	74-87-3	68	0	50(100), 41(95), 56(100), 52(30), 49(10), 51(10)	210 337
2,741	Aldehyd octowy	75-07-0	63	50	44(100), 43(60), 42(20), 41(10)	136 082
3,186	Aceton	67-64-1	S68	50	43(100), 58(40), 42(8), 44(5)	237 042
3,234	Heksan	110-54-3	68	0	57(100), 41(65), 56(60), 42(25), 86(20), 55(15)	228 294
3,354	Ester etylowy kwasu octowego	79-20-9	50	0	43(100), 74(35), 59(10), 42(10)	211 206
3,43	Butanal	123-72-8	68	37	41(100), 72(85), 43(50), 40(50), 39(30)	197 031
3,916	2-Metylofuran	534-22-5	86	84	82(100), 81(60), 53(53), 39(20)	10 033 471
4,099	Tetrahydrofuran	109-99-9	72	0	42(100), 72(68), 71(60), 41(50), 39(18), 41(18)	944 458
4,214	1-Chlorobutan	109-69-3	83	43	56(100), 41(42), 43(15), 55(10)	263 631
4,446	n-Heptan	142-82-5	81	49	43(100), 71(85), 41(65), 57(60), 56(45), 70(40), 100(35)	443 838
4,671	2,3-Butanodion	431-03-8	59	0	43(100), 86(25), 44(15), 42(10)	870 285
4,876	Benzen	71-43-2	85	77	78(100), 77(20), 51(10), 52(10), 50(10), 39(5)	2 470 050
5,469	2,5-Dimetylofuran	625-86-5	88	80	96(100), 95(80), 43(40), 53(35), 81(30)	4 496 911
6,307	2,3-Pentanodion	600-14-6	68	52	(43(100), 57(50), 100(25), 42(10))	761 071
6,588	3-Metylenoheptan	1632-16-2	63	0	70(100), 55(80), 41(40), 95(35), 39(20), 67(20), 112(20)	236 089
6,765	Oktan	111-65-9	74	52	43(100), 85(95), 57(70), 41(70), 71(42), 56(40), 55(35)	502 664
7,152	Toluen	108-88-3	82	63	919100, 92(55), 56(25), 65(10)	1 711 203
7,659	2-Izopropylofuran	0-00-0	68	0	95(100), 110(30), 65(5), 67(5)	474 303
9,003	Cyklopentanon	120-92-3	69	48	55(100), 84(60), 41(40), 56(30)	340 057
9,684	Etylobenzen	100-41-4	88	54	91(100), 106(35), 51(10), 65(10), 77(5), 78(5)	227 720
11,344	Styren	100-42-5	91	66	104(100), 103(45), 78(40), 51(22), 105(20), 77(20)	447 022
13,329	Furfural	98-01-1	93	79	96(100), 95(90), 39(50), 39(20), 37(15)	1 162 621
13,579	α -Metylostyren	98-83-9	95	78	118(100), 117(85), 103(50), 78(30), 77(30), 91(25), 51(20)	597 187
15,314	Benzaldehyd	100-52-7	0	71	106(100), 105(90), 77990, 51(40), 50(25), 78(20)	368 944
15,874	2-Furanokarboksyaldehyd 5-metylowy	620-02-0	94	72	110(100), 109(100), 53(50), 39(15), 81(10)	354 348
21,204	2-Oksepanon	502-44-3	79	42	55(100), 42(85), 41(45), 56(30), 84(30), 70(15)	109 316

LITERATURA

- [1] A. Białowiec, M. Micuda, J.A. Koziel, *Energies* 2018, **11**, 3233.
- [2] S. Sohi, E. Lopez-Capel, E. Krull, R. Bol, *CSIRO Land and Water Science Report* 2009, 1834.
- [3] J. Poudel, T.I. Ohm, S.H. Lee, S.C. Oh, *Waste Manage.* 2015, **40**, 112.
- [4] J. Pulka, D. Wiśniewski, J. Gołaszewski, A. Białowiec, *Arch. Environ. Protection* 2016, **42**, 125.
- [5] J.M.C. Ribeiro, R. Godina, J.C.O. Maties, L.J.R. Nunes, *Sustainability* 2018, **10**, 1.
- [6] A. Białowiec, J. Pulka, P. Stępień, P. Manczarski, J. Gołaszewski, *Waste Manage.* 2017, **70**, 91.
- [7] M. Micuda, *Structural modification of biochars from the torrefaction of organic waste in the aspect of reducing emissions of volatile organic compounds from the surface of biochar*. Master thesis. Wrocław University of Environmental and Life Sciences, 2018.
- [8] M. Edo, N. Skoglund, Q. Gao, P.E. Persson, S. Jansson, *Waste Manage.* 2017, **68**, 646.
- [9] E. den Boer, *Instal* 2017, **1**, 18.
- [10] Główny Urząd Statystyczny, *Srodowisko*, 2018.
- [11] E. den Boer, [w:] *Innowacje w gospodarce odpadami* (red. A. Białowiec), Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław 2018.
- [12] K.A. Spokas, J.M. Novak, C.E. Stewart, K.B. Cantrell, M. Uchimiya, M.G. Dusaire, K.S. Ro, *Chemosphere* 2011, **85**, 869.
- [13] S. Taherymoosavi, V. Verheyen, P. Munroe, S. Joseph, A. Reynolds, *Waste Manage.* 2017, **67**, 131.
- [14] A. Białowiec, M. Micuda, A. Szumny, J. Łyczko, J.A. Koziel, *Molecules* 2018, **23**, 3208.
- [15] A.T. Wagland, P. Kilgallon, R. Coveney, A. Garg, R. Smith, P.J. Longhurst, S.J. T. Pollard, N. Simms, *Waste Manage.* 2011, **31**, 1176.
- [16] B. Kruger, A. Mrotzek, S. Wirtz, *Waste Manage.* 2014, **34**, 390.
- [17] N. Agon, M. Hrabovsky, O. Chumak, M. Hlina, V. Kopecky, A. Maslani, A. Bosmans, L. Helsen, S. Skablja, G. Van Oost, J. Vierendeels, *Waste Manage.* 2016, **47**, 246.
- [18] A. Sever Akdag, A. Atimtay, F.D. Sanin, *Waste Manage.* 2016, **47**, 217.
- [19] M. Materazzi, P. Lettieri, L. Mazzei, R. Taylor, Ch. Chapman, *Fuel* 2015, **150**, 473.
- [20] W. Hogland, M. Marques, *Resour. Conserv. Recy.* 2003, **40**, 53.
- [21] M. Kara, *Resour. Conserv. Recy.* 2012, **68**, 21.
- [22] P. Stępień, A. Białowiec, *Detritus* 2018, **3**, 75.
- [23] B. Raza, A. Soltani, R. Rupaathna, R. Sadiq, K. Hewage, *Resour. Conserv. Recy.* 2013, **81**, 105.
- [24] P. Stępień, J. Pulka, M. Serowik, A. Białowiec, *Waste Biomass Valorization* 2017, **3**, 1.
- [25] PN-EN 14346:2011, *Charakteryzowanie odpadów. Obliczanie suchej masy na podstawie oznaczania suchej pozostałości lub zawartości wody*.
- [26] P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, R.W.R. Zwart, J.H.A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations "biocoal", ECN, Eindhoven 2005.
- [27] PN-EN 15169:2011, *Charakteryzowanie odpadów. Oznaczanie stratę prażenia odpadów, szlamów i osadów*.
- [28] PN-Z-15008-04:1993, *Odpady komunalne stałe. Badania właściwości paliwowych. Oznaczanie zawartości części palnych i niepalnych*.
- [29] PN-G-04513:1981, *Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*.
- [30] A. Białowiec, M. Micuda, A. Szumny, J. Łyczko, J.A. Koziel, *Materials* 2019, **12**, 1692.