

ANALYSEMETHODEN VOOR VASTE HERWONNEN BRANDSTOFFEN

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure is een koepelprocedure. In deze CMA methode wordt een overzicht gegeven van de te analyseren parameters in het kader van groene stroom certificaten met referentie naar de bijhorende CMA en/of Europese normering.

2 MONSTERVERORBEHANDELING

Voorafgaandelijk aan de bepaling van de verschillende parameters is het noodzakelijk dat de te analyseren monsters dienen gehomogeniseerd te worden en verfijnd te worden om alzo juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. De monsterveroorbehandelingsprocedure is beschreven in

- CEN/TS 15413:2006 Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the test sample from the laboratory sample
- CEN/TS 15443:2006 Solid recovered fuels - Methods for laboratory sample preparation

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden voor de analyse van vaste herwonnen brandstoffen.

Tabel 1: Analysemethoden

<i>Parameter</i>	<i>CMA methode</i>	<i>Europese normering en Internationale normering</i>
calorische waarde		CEN/TS 15400
asgehalte		CEN/TS 15403
vochtgehalte		CEN/TS 15414-1 CEN/TS 15414-2 CEN/TS 15414-3
C, H, N -gehalte		CEN/TS 15407
S, Cl, F, Br-gehalte	CMA 2/II/B.2	CEN/TS 15408

4 TOEPASSINGSGBIED

4.1 Calorische waarde (CEN/TS 15400)

Een afgewogen hoeveelheid van het analysestaal van de vaste herwonnen brandstof wordt verbrand onder hoge zuurstofdruk in een bom calorimeter onder specifieke condities. De werkelijke warmtecapaciteit van de calorimeter is bepaald in kalibratie experimenten door verbranding van gecertificeerd benzoëzuur onder gelijke omstandigheden, aangegeven in het certificaat. De juiste temperatuurstijging wordt vastgesteld door observatie van de temperatuur voor, tijdens en nadat de verbrandingsreactie plaatsvindt. De tijd en de frequentie van de temperatuur observaties is afhankelijk van het type calorimeter. Water wordt aan de bom toegevoegd om een verzadigde waterdampfase te krijgen voor de verbranding start, waardoor al het gevormde water, van de waterstof en het vocht in het staal, worden opgevangen als vloeibaar water.

De verbrandingswarmte wordt berekend uit de gecorrigeerde temperatuurstijging en de werkelijke warmtecapaciteit van de calorimeter, met aftrek van de bijdrage van ontstekingsenergie, verbranding

van de ontsteker en voor thermische effecten van nevenreacties zoals de vorming van salpeterzuur. Verder wordt een correctie uitgevoerd voor de bijdrage van het verschil in energie tussen het waterige zwavelzuur dat gevormd wordt in de bomreactie en het gasvormige zwaveldioxide, dwz het vereiste reactieproduct van zwavel in de vaste herwonnen brandstof.

Algemeen wordt de verbrandingswarmte bij constant volume gedefinieerd als de absolute waarde van de specifieke verbrandingsenergie, in joules, per massa-eenheid van een vaste stof, verbrand in zuurstofatmosfeer in een calorimeterbom onder de beschreven condities. De verbrandingsproducten worden verondersteld te bestaan uit gasvormig zuurstof, stikstof, koolstofdioxide en zwaveldioxide, vloeibaar water (in evenwicht met zijn damp) verzadigd met koolstofdioxide onder de bomreactiecondities, en van vaste assen, alles bij de referentietemperatuur (25°C).

De stookwaarde bij constante volume en de stookwaarde bij constante druk van het vast afval worden bekomen door berekening vertrekkende van de verbrandingswarmte op het analyse staal bij een constant volume. De bepaling van de stookwaarde bij constant volume vereist informatie over de vochtigheid en waterstof gehalte van het analysestaal. In principe dient men voor de berekening van de stookwaarde bij constante druk ook over informatie te beschikken over het zuurstof en stikstof gehalte van het staal.

Stookwaarde bij constante druk

de absolute waarde van de specifieke verbrandingswarmte (enthalpie), in joule, per massa-eenheid van vaste stof, verbrand in zuurstofatmosfeer bij constante druk onder zodanige condities dat al het water van de reactieproducten achterblijft als waterdamp (bij 0.1 MPa), de overige producten zijn zoals bij de verbrandingswarmte, alles bij de referentietemperatuur (25°C).

De stookwaarde bij constante druk voor een droog staal (droge basis en droge materie) wordt berekend door :

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} + 6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218.3 \times w(H)_d$$
$$= q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times (w(O)_d + w(N)_d)$$

De stookwaarde bij constante druk en een vereist vochtgehalte *M* wordt berekend als volgt :

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 212 w(H)_d - 0.8 [w(O)_d + w(N)_d]\} \times (1-0.01M) - 24.43 M$$
$$= q_{p,net,d} \times (1-0.01M) - 24.43 \times M$$

$q_{p,net,m}$ is de stookwaarde, bij constante druk, van de vaste herwonnen brandstoffen met een vochtgehalte *M* in J per gram.

$q_{V,gr,d}$ is de verbrandingswarmte bij constant volume, van het vochtvrij staal in J per gram.

$w(H)_d$ is het gehalte waterstof van het droog staal (ook de waterstof afkomstig van het water van de hydratatie van de minerale materie als van de waterstof afkomstig van het staal) in procent

$w(O)_d$ is het zuurstofgehalte van het vochtvrij staal in procent

$w(N)_d$ is het stikstofgehalte van het vochtvrij staal in procent.

M is het vochtgehalte waarvoor de berekening nodig is, in procent (op de droge basis, $M=0$; op luchtdroge basis, $M = M_{ad}$; op het bemonsterde of verbrande basis, $M = M_{ar}$ (totaal vochtgehalte zoals oorspronkelijk staal)

De enthalpie van de verdamping van het water (bij constante druk) bij 25°C is 44.01 kJ/mol. Dit correspondeert met 218.3 J/g voor een waterstof gehalte van 1% in de herbruikbare vaste verbrandingsstof of met 24.43 J/g voor een vochtgehalte van 1%.

Opmerking 1: $[w(O)_d + w(N)_d]$ kan afgeleid worden door het percentage as, koolstof, waterstof en zwavel af te trekken van 100.

Stookwaarde bij constant volume

De absolute waarde van de specifieke verbrandingsenergie, in joule, per massa-eenheid van vaste stof, verbrand in zuurstofatmosfeer onder constant volume en zodanig dat al het water van de reactieproducten achterblijven als waterdamp (in een veronderstelde toestand bij 0.1MPa), de andere producten blijven zoals voor de verbrandingswarmte, alles bij de referentietemperatuur (25°C). De stookwaarde bij constant volume wordt berekend met de volgende vergelijking

$$q_{V,net,m} = [q_{V,gr,d} - 206w(H)_d] \times (1 - 0.01M) - 23.0M$$

$q_{V,net,m}$ is de stookwaarde bij constant volume, van de brandstof met een vochtgehalte M , in J per gram

In de praktijk wordt vast afval verbrand bij constante (atmosferische) druk en is het water ofwel niet gecondenseerd (verwijderd als damp met de rookgassen) ofwel gecondenseerd. In beide gevallen is de te gebruiken operationele verbrandingswarmte de stookwaarde bij constante druk.

4.2 Asgehalte (CEN/TS 15403)

Het monster wordt opgewarmd onder lucht atmosfeer tot een temperatuur van $550 \pm 10^\circ\text{C}$ onder gecontroleerde condities van tijd, monsterhoeveelheid en instrumentatie specificaties. Het asgehalte wordt berekend uit de massa van het residu na opwarming.

4.3 Vochtgehalte (CEN/TS 15414)

Voor de bepaling van het vochtgehalte zijn volgende procedures beschreven :

- CEN/TS 15414-1:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method
Deze procedure beschrijft de bepaling van het totale vochtgehalte van vaste herwonnen brandstoffen door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor de bepaling van het vochtgehalte wanneer een hoge precisie vereist is. Het monster wordt onmiddellijk na de monstervoorbehandeling gewogen. De massa van het monster dient minstens 300 gram en bij voorkeur meer dan 500 g te bedragen.
Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies. De methode omvat een correctie voor opwaartse druk ("buoyancy effect").
- CEN/TS 15414-2:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 2: Determination of total moisture by a simplified method
Deze procedure beschrijft de bepaling van het totale vochtgehalte van vaste herwonnen brandstoffen door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor de bepaling van het vochtgehalte bij routine analyse (on site), wanneer geen hoge precisie vereist is. Het monster wordt onmiddellijk na de monstervoorbehandeling gewogen. De massa van het monster dient minstens 300 gram en bij voorkeur meer dan 500 g te bedragen.
Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies.
- CEN/TS 15414-3:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample
Deze procedure beschrijft de bepaling van het vochtgehalte van een analyseportie van een vaste herwonnen brandstof door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor alle vaste herwonnen brandstoffen. De analyseportie die wordt gebruikt voor deze bepaling is verkleind tot $< 1\text{mm}$.
Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer (of stikstof atmosfeer) tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies.

4.4 C,H,N-gehalte (CEN/TS 15407)

Deze methode kan worden toegepast voor concentraties (op droge stof) van C vanaf 0,1 %, N vanaf 0,01% en H vanaf 0,1 %. De methode is gebaseerd op een volledige oxidatie van het monster waarbij alle organische substanties worden omgezet in verbrandingsproducten. De resulterende verbrandingsgassen worden met behulp van een dragergas (helium) door een (reducerende) oven gestuurd naar een chromatografische kolom waar deze gescheiden worden en kwantitatief gedetecteerd worden.

Het monster worden in een aangepaste houder gebracht en vervolgens in een kwarts oven buis bij 1000°C gebracht onder een zuurstofstroom voor complete oxidatie in aanwezigheid van een katalysator. De overmaat aan zuurstof wordt verwijderd door contact met koper, terwijl stikstof oxiden worden gereduceerd tot elementair stikstof.

Naast de instrumentele configuratie zoals beschreven in CEN/TS 15407 zijn eveneens andere configuraties mogelijk. Hierbij is de grootte van de testportie die kan geanalyseerd worden een relevant criterium.

4.5 S, Cl, F, Br-gehalte (CMA 2/II/B.2 en CEN/TS 15408)

Zwavel en halogenen (fluor, chloor, broom en jood) kunnen in verschillende vormen voorkomen in afvalstoffen. Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om de afvalstoffen te destrueren en de te bepalen elementen in oplossing te brengen. Andere destructietechnieken zoals microgolf zuurdestructie, hydropyrolyse, wickbold en hoge druk verasser kunnen toegepast worden indien aangetoond kan worden dat ze gelijkwaardig zijn. In onderstaande tabel staan de referentiemethoden beschreven per matrixtype en per parameter.

Overzicht referentiemethoden (ontsluiting+meting) voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen¹

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Steenkool	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Polymeer	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Hout	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Klei	Hydropyrolyse ⁽²⁾ + ISE	Bom + IC	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Sediment	Hydropyrolyse ⁽²⁾ + ISE	Bom + IC	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Vliegias	Hydropyrolyse ⁽²⁾ + ISE	Bom + IC	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Varia	Hydropyrolyse ⁽²⁾ + ISE	Bom + IC	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES

⁽¹⁾ Microgolf zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3.

⁽²⁾ Hydropyrolyse conform CMA/2/II/B.1

5 REFERENTIES

- CEN/TS 15400:2006 Solid recovered fuels - Methods for the determination of calorific value
- ISO 1928:1995 Solid mineral fuels – determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value
- CEN/TS 15407:2006 Solid recovered fuels - Method for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content
- CEN/TS 15408:2006 Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content
- ISO 609:1996 Solid mineral fuels -- Determination of carbon and hydrogen -- High temperature combustion method

¹ IC: ionenchromatografie; ICP-AES: inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie; ISE: ion selectieve electrode, FA: flow analyser

- CMA/2/II/B.2 Zwavel en halogenen na zuurstofverbranding in gesloten bom (01/2006)
- CEN/TS 15403:2006 Solid recovered fuels - Methods for the determination of ash content
- CEN/TS 15414-1:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method
- CEN/TS 15414-2:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 2: Determination of total moisture by a simplified method
- CEN/TS 15414-3:2006 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample