

STOOKWAARDE BIJ CONSTANTE DRUK

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze koepelprocedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.5 ontwerp van april 2008. In deze CMA methode wordt een overzicht gegeven van de te analyseren parameters voor de bepaling van de stookwaarde bij constante druk van een afvalstof 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 eventueel verfiend te worden om alsojuiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. De monsterverorbehandelingsprocedure is voor vaste herwonnen brandstoffen 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

Voor houtafval wordt de monsterverorbehandeling beschreven in CMA/5/B.2. De monsterverorbehandelingsprocedures voor andere afvalstoffen zijn opgenomen in CMA/5/A.

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden noodzakelijk voor de bepaling van de stookwaarde bij constante druk op afvalstoffen.

Tabel 1: Lijst van parameters en analysemethoden inherent aan de bepaling van de stookwaarde bij Cte P

<i>Parameter</i>	<i>CMA methode</i>	<i>Europese normering en Internationale normering</i>
stookwaarde Cte P		CEN/TS 15400
asgehalte		CEN/TS 15403
vochtgehalte		CEN/TS 15414-1 CEN/TS 15414-2 CEN/TS 15414-3
C, H -gehalte		CEN/TS 15407
S -gehalte	CMA 2/II/B.2	CEN/TS 15408

De bepaling van het asgehalte en het vochtgehalte, gekoppeld aan de bepaling van de stookwaarde, voor andere dan vaste afvalstoffen dient respectievelijk te gebeuren volgens CMA/2/II/A.2 en CMA/2/II/A.1 (voor olie CMA/2/III/E).

3.1 Stookwaarde bij constante druk (CEN/TS 15400)

Een afgewogen hoeveelheid van het analysestaal 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 afvalstof.

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 druk van het vast afval worden bekomen door berekening vertrekkende van de verbrandingswarmte op het analysestaal bij een constant volume. De bepaling van de stookwaarde bij constante druk vereist informatie over de vochtigheid en waterstof gehalte van het analysestaal, alsook over het zuurstof en stikstof gehalte van het staal.

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 :

$$\begin{aligned}q_{p,net,d} &= q_{V,gr,d} + 6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218.3 \times w(H)_d \\ &= q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times (w(O)_d + w(N)_d) \\ &= q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [100 - w(as)_d - w(C)_d - w(H)_d - w(S)_d]\end{aligned}$$

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

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

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

$q_{p,net,m}$ is de stookwaarde, bij constante druk, van het monster 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.

$w(as)_d$ is het asgehalte van het vochtvrij staal in procent.

$w(C)_d$ is het **koolstofgehalte** van het vochtvrij staal in procent.

$w(S)_d$ is het zwavelgehalte 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%.

In de praktijk wordt vast afval verbrand bij constante (atmosferische) druk en is het gevormde 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 met vochtgehalte M .

3.2 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.

3.3 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 een afvalstof 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 een afvalstof 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 afvalstof door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor alle afvalstoffen. 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.

3.4 C, H-gehalte (CEN/TS 15407)

Deze methode kan worden toegepast voor concentraties (op droge stof) van C vanaf 0,1 % 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.

3.5 S-gehalte (CMA 2/II/B.2 en CEN/TS 15408)

Zwavel kan in verschillende vormen voorkomen in afvalstoffen. Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om de gemakkelijk verbrandbare afvalstoffen te destrueren en de te bepalen elementen in oplossing te brengen. Bij moeilijk verbrandbare afvalstoffen wordt een microgolf zuurdestructie vooropgesteld. In onderstaande tabel staan de referentiemethoden beschreven per matrixtype.

Overzicht referentiemethoden (ontsluiting+meting) voor de bepaling van S¹

	Zwavel
Olie	Bom + IC
Steenkool	Bom + IC
Polymeer	Bom + IC
Hout	Bom + IC
Klei	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Sediment	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Vliegias	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Varia	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES

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

4 ANALYSEN EN BEREKENINGEN

Voor de berekening van de stookwaarde bij constante druk van een afvalstof met een bepaald vochtgehalte M mogen een aantal vereenvoudigingen worden doorgevoerd:

- Omdat de term $0.8[100-w(as)_d-w(C)_d-w(H)_d-w(S)_d]$ verwaarloosbaar is t.o.v. $q_{v,gr,d}$, mag de formule voor de berekening van de stookwaarde vereenvoudigd worden tot:

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212 w(H)_d\} \times (1 - 0.01M) - 24.43 M$$

- Het is niet noodzakelijk om bij elk monster een analytische bepaling van het H-gehalte uit te voeren; een vast H-gehalte van 7.0 % ds mag gebruikt worden voor de berekening van de stookwaarde. De formule wordt bijgevolg vereenvoudigd tot:

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212 \times 7.0\} \times (1 - 0.01M) - 24.43 M$$

¹ IC: ionenchromatografie; ICP-AES: inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie.

5 RAPPORTERING

Volgende parameters worden gerapporteerd op het analyseverslag:

- Stookwaarde bij constante druk met een welbepaald vochtgehalte M , $q_{p,net,M}$
- Vochtgehalte M
- Calorische waarde op het droge monster $q_{v,gr,d}$

6 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.
- 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.
- C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez, *Proefronde voor de bepaling van de stookwaarde van vaste (herwonnen) brandstoffen*, Vito rapport 2009/MANT/R/002, januari 2009.
- **CEN/TS 14918, Solid Biofuels – Method for the determination of calorific values**