

Stookwaarde bij constante druk

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Monstervoorbehandeling	3
3	Analysemethoden	3
3.1	<i>Stookwaarde bij constante druk (CEN/TS 15400)</i>	4
3.2	<i>Asgehalte (CEN/TS 15403)</i>	5
3.3	<i>Vochtgehalte (CEN/TS 15414)</i>	5
3.4	<i>C, H-gehalte (CEN/TS 15407)</i>	6
3.5	<i>S-gehalte (CMA 2/II/B.2 en CEN/TS 15408)</i>	6
4	Analysen en berekeningen	7
5	Rapportering	8
6	Referenties	8

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze koepelprocedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.5 ontwerp van juni 2009. 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 verfijnd te worden om also juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. De monsterveroorbehandelingsprocedure is voor vaste herwonnen brandstoffen beschreven in:

- **NBN EN 15413:2011** Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the test sample from the laboratory sample
- **NBN EN 15443:2011** Solid recovered fuels - Methods for laboratory sample preparation

Voor houtafval wordt de monsterveroorbehandeling beschreven in CMA/5/B.2. De monsterveroorbehandelingsprocedures 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

Parameter	CMA methode	Europese normering en Internationale normering
stookwaarde Cte P		NBN EN 15400
asgehalte		NBN EN 15403
vochtgehalte		CEN/TS 15414-1 CEN/TS 15414-2 NBN EN 15414-3
C, H -gehalte		NBN EN 15407
S -gehalte	CMA 2/II/B.2	NBN EN 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 (NBN EN 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 **onderste verbrandingswaarde** 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:

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

$$= q_{p,net,d} \times (1-0.01M) - 24.43 \times M$$

$q_{v,gr,d}$ de bovenste verbrandingswaarde of calorische waarde (bij constant volume), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,d}$ de onderste verbrandingswaarde (bij constante druk), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,m}$ de stookwaarde bij constante druk, van het monster met een vochtgehalte M in J per gram (of onderste verbrandingswaarde op nat monster).

$w(H)_d$ 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 (NBN EN 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 15414-1/2 EN NBN EN 15414-3)

Voor de bepaling van het vochtgehalte zijn volgende procedures beschreven :

- **CEN/TS 15414-1:2010** 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 15414-2:2010** 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.
- **NBN EN 15414-3:2011** 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 < 1mm.
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 (NBN EN 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 NBN EN 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 referentiemeetmethoden 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
Vliegass	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 onderste verbrandingswaarde van een afvalstof van een droog monster mogen een aantal vereenvoudigingen worden doorgevoerd:

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

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(\text{H})_d - 0.8 \times [100 - w(\text{as})_d - w(\text{C})_d - w(\text{H})_d - w(\text{S})_d]$$

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(\text{H})_d$$

- 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 onderste verbrandingswaarde. De formule wordt bijgevolg vereenvoudigd tot:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212 \times 7.0$$

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 1484$$

De berekening van de stookwaarde bij constante druk van een afvalstof met een bepaald vochtgehalte M wordt:

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 1484\} \times (1 - 0.01M) - 24.43 M$$

waarbij

$q_{V,gr,d}$ de bovenste verbrandingswaarde of calorische waarde (bij constant volume), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,d}$ de onderste verbrandingswaarde (bij constante druk), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,m}$ de stookwaarde bij constante druk, van het monster met een vochtgehalte M in J per gram (of onderste verbrandingswaarde op nat monster).

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

5 RAPPORTERING

Volgende parameters worden gerapporteerd op het analyseverslag:

- Bovenste verbrandingswaarde op het droge monster $q_{V,gr,d}$
- Onderste verbrandingswaarde op het droge monster, $q_{p,net,d}$
- Stookwaarde bij constante druk met een welbepaald vochtgehalte M, $q_{p,net,M}$
- Vochtgehalte M

6 REFERENTIES

- **NBN EN 15400:2011** Solid recovered fuels - Methods for the determination of calorific value.
- **NBN EN 15403:2011** Solid recovered fuels - Methods for the determination of ash content.
- **NBN EN 15407:2011** Solid recovered fuels - Method for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content.
- **NBN EN 15408:2011** Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content.
- **CEN/TS 15414-1:2010** Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method.
- **CEN/TS 15414-2:2010** Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 2: Determination of total moisture by a simplified method.
- **NBN EN 15414-3:2011** Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample.
- **NBN EN 14918:2010** Solid Biofuels – Method for the determination of calorific values
- **ISO 1928:2009** Solid mineral fuels – determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value.
- 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.
- 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, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_pr_oefronde_stookwaarde_2009.pdf.