



УДК 62-665.3:536.626.2

CALORIMETRIC TECHNIQUE OF DETERMINING THE COMBUSTION HEAT OF FUELS FROM SOLID MUNICIPAL WASTE

КАЛОРИМЕТРИЧНА МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ПАЛИВ З ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

Sklyarenko E.V. / Скляренко Є.В.

Ph.d. / к.т.н.

ORCID : 0000-0003-3952-6520

Vorobiov L.Y. / Воробйов Л.Й

D.s.c., s.r. / д.т.н., с.н.с.

ORCID : 0000-0001-7958-6996

SPIN: 6154-2069

*Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, 2a, M. Kapnist Str., Kyiv
Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ, вул. М. Капніст, 2а, Київ*

Анотація. Розглянуті питання утилізації твердих побутових відходів (ТПВ) з виробництвом нових палив на їх основі і запропонована технологія їх виробництва з наперед заданими теплотехнічними характеристиками, зокрема, їх теплоти згоряння. Проведено аналіз існуючих методик визначення теплоти згоряння палив з ТПВ, їх переваг і вад. Калориметричний метод вважається найбільш точним серед них. Показано, що точність визначення теплоти згоряння ТПВ калориметричним методом, в значній мірі, залежить від формування представницької дослідної наважки у відповідності до морфологічного складу вихідних відходів. В роботі розглянута можливість використання бомбових кондуктивних калориметрів для визначення теплоти згоряння ТПВ і запропоновано спосіб підвищення достовірності таких досліджень.

Ключові слова: тверді побутові відходи, морфологічний склад відходів, теплота згоряння палив, досліджувана наважка, калориметрія.

Вступ.

Тверді побутові відходи (ТПВ), об'єми яких постійно зростають, є значним джерелом забруднення навколишнього середовища. Тому проблема їх утилізації і обеззараження є одною з найбільш актуальних задач світу.

Схема поводження з відходами в кожній країні визначається як власними факторами (наявність вільних земель під полігони для захоронення, стан економіки, щільність населення, умови утворення і збирання відходів і ін.), так і міжнародними зобов'язаннями. Наприклад, для України, таким «дороговказом» є Угода про асоціацію з ЄС і розроблена Національна стратегія управління відходами в Україні до 2030 р.

Передовий світовий досвід і прийняті зобов'язання стимулюють до впровадження технологій найбільш ефективної утилізації ТПВ, які наносять мінімальну екологічну шкоду довкіллю, мають низькі капітальні витрати та дозволяють отримати прибуток. Вирішення зазначеної проблеми є доволі актуальною як науковою, так і практичною задачею.

Основний матеріал.

Тверді побутові відходи (ТПВ) – це відходи, які утворюються в процесі життєдіяльності людини, є непридатними до подальшого використання і потребують утилізації, знешкодження та захоронення.



Однак, ефективна утилізація ТПВ є складною справою, оскільки потребує спеціальної техніки і технології. Складність утилізації ТПВ, в значній мірі, обумовлена широким морфологічним складом та низькими теплотехнічними характеристиками цих компонентів (табл.1) [1]. Проблема ускладнюється ще й тим, що кількісні і якісні характеристики ТПВ не є сталими, а постійно змінюються, в залежності від країни, населеного пункту, умов життя населення, пори року, погодних умов та інших факторів їх утворення і збору [1,2,3,4]. Тому різні літературні джерела часто надають відмінні між собою дані про склад та характеристики ТПВ.

Так, наприклад, в [4] наведено усереднені дані Шостого національного повідомлення України з питань зміни клімату діапазонів зміни морфологічного складу ТПВ: харчові відходи — від 35 до 50%, папір та картон — від 10 до 15%, вторинні полімери (пластмаса, ПЕТФ пляшки, полімерна плівка, Тетра Пак упаковка) — від 9 до 13%, скло — від 8 до 10%, чорні та кольорові метали — 2%, текстильні матеріали — від 4 до 6%, деревина — 1%, будівельне сміття — 5%, інші відходи (листя, гігієнічні засоби, кістки, шкіра, гума, комбіновані відходи, небезпечні відходи тощо) — 10%. Частка відходів з органічною складовою — від 60 до 85%.

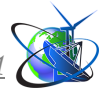
Зміна ж морфологічного складу призводить до зміни елементарного складу відходів, і як наслідок, до зміни їх теплоти згоряння, що є основною енергетичною характеристикою відходів.

Таблиця 1 - Теплотехнічні характеристики складових ТПВ [1]

Компоненти ТПВ	Середній склад ТПВ, % по масі	Хімічний склад, %							Вихід летких, % на горючу масу	Q _H , МДж/кг
		C ^p	H ^p	O ^p	N ^p	S ^p	A ^p	W ^p		
Папір	34	27,8	3,7	28,3	0,16	0,14	15	25	79,0	9,49
Харчові	35	12,6	1,8	8,0	0,95	0,15	4,5	72,0	65,2	3,43
Текстиль	4,5	39,4	4,5	23,2	3,4	1,1	8,0	20,0	84,0	15,72
Деревина	3	40,5	4,8	33,8	0,1	-	0,8	20,0	67,9	14,46
Шкіра, гума	2,5	65,0	5,0	12,6	0,2	0,6	11,6	5,0	49,0	25,8
Пластмаса	1,5	55,1	7,6	17,5	0,9	0,3	10,6	-	89,0	24,37
Відсів < 15 мм	5,5	13,9	1,9	14,1	-	0,1	50,0	20,0	54,0	4,6
Зола, шлак		25,2	0,45	0,7	-	0,45	63,2	10,0	2,7	8,65
Інші відходи	0,5	47,0	5,3	22,7	0,1	0,2	11,7	8,0	60,2	18,14
Кістки, метал, скло, каміння	13,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Так, в [5] зазначається, що наприклад, в Японії, лише за останні роки, середня теплота згоряння міського сміття, збільшилась майже у двічі з 3300 – 4200 до 6300 – 7150 кДж/кг).

Аналіз світового досвіду показує, що утилізація ТПВ здійснюється в трьох основних напрямках:



- повторне використання складових ТПВ, чи їх переробка з отриманням нових корисних продуктів і палив;
- термохімічна конверсія (спалювання, газифікація, піроліз) та інші методи утилізації (біологічні, хімічні, фізико-хімічні і ін.);
- захоронення на полігонах.

На практиці, найбільш оптимальним є комплексний підхід, що передбачає роздільний збір і сортування ТПВ та наступну термохімічну конверсію (переробку) лише тих відходів, які не можуть бути ефективно перероблені іншими методами.

Враховуючи недоліки полігонного захоронення ТПВ, а також дефіцит і постійне зростання цін на традиційні викопні палива, установки термічної утилізації ТПВ набули широкого поширення. На сьогодні, в розвинутих країнах світу, експлуатується тисячі сміттєспалювальних установок і їх число постійно зростатиме. На більшості цих установок виробляється тепла і електрична енергія, що суттєво зменшує вартість утилізації відходів і є певним вкладом в енергетику країни. Наприклад, в країнах ЄС до 98% ТПВ обробляється, і до 30% спалюється з генерацією енергії. Зокрема, для генерації енергії, в Фінляндії використовується приблизно 10% побутових відходів, в Німеччині – 25%, Швеції – 30%, Данії – 45%, Швейцарії – 55% [6]. А в Японії, взагалі спалюють більше 80% міського сміття, з якого 25 -30% з генерацією енергії і лише до 3% захоронюють, або використовують як добриво [7].

В Україні ж, за даними наведеними в [8], при щорічних обсягах збирання ТПВ в межах 11—12 млн. т., лише до 6% переробляється і утилізується, а всього до 2% спалюється з генерацією теплової та електричної енергії.

Тобто, основна маса ТПВ в Україні вивозиться на спеціально обладнані чи стихійні звалища, а це потребує значних земельних площ і транспортних витрат. Поряд з цим, екологічний і санітарний стан цих полігонів, призводить до суттєвого забруднення довкілля (землі, повітря, поверхневих та ґрунтових вод). Якраз екологічний чинник і є, відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030р, основним фактором заборони утворення нових звалищ, зменшення об'ємів захоронення ТПВ на цих полігонах до рівня 30% в 2030 р, а також збільшення кількості стаціонарних установок для термічної їх утилізації (піролізу, газифікації чи прямого спалювання).

Серед термічних методів утилізації побутових відходів, найбільшого поширення набули процеси прямого спалювання ТПВ без підготовки і з підсвіткою газом чи мазутом. При цьому, згідно практичного досвіду, процесам прямого спалювання найбільш доцільно піддавати ТПВ з вологістю 20-40%, середньою зольністю до 25% і теплою згоряння не нижче 6 МДж/кг.

Інша технологія - це спалювання ТПВ з попередньою термохімічною переробкою і без підсвітки іншим паливом. Така технологія є більш вартісною, оскільки передбачає попереднє сортування і відбір компонентів які придатні для подальшого використання, а також вилучення шкідливих компонентів, Не дивлячись на це, вона вважається більш перспективною, оскільки частина органіки відходів, може бути використана для виробництва компосту після,



наприклад, анаеробної ферментації і виробництва горючого газу, а з решти відходів, підданих сушінню, подрібненню та пресуванню виробляють гранульоване паливо (у вигляді гранул чи брикетів). Енергетична щільність нових палив і їх ефективність застосування, в значній мірі, залежить від вихідного морфологічного складу ТПВ.

Традиційно тверде паливо з побутових відходів розділяють на дві групи - RDF (Refuse Derived Fuel) та SRF (Solid Recovered Fuel). Головна відмінність між ними у тому, наскільки очищений та оброблений кінцевий продукт. SRF - це більш трудомісткий процес, але матеріал, що отримується в результаті, дуже добре підходить для використання в якості палива в промисловості. З іншого боку, RDF менш очищений і зазвичай не такий ефективний, як паливо.

RDF (Refuse Derived Fuel) — це органічне паливо, у вигляді пилу, порошку, гранул, брикетів чи суспензій, отримане при видаленні вторинної сировини та негорючих матеріалів із ТПВ. RDF є загальним терміном, що використовується для змішаних відходів, склад яких, характеристики та властивості не є повністю відомими. Теплота згоряння таких палив, в залежності від морфологічного складу вихідних ТПВ, може складати до 14 МДж/кг.

SRF (Solid Recovered Fuel) — це більш якісне тверде паливо, отримане з ТПВ після сортування та сушіння із застосуванням для вироблення палива безпечних матеріалів з високою теплою згоряння. Теплота згоряння таких палив зазвичай становить більше 15 МДж/кг.

В той же час сучасні нормативні документи, наприклад ДСТУ EN 15359:2018 [9], розглядають тверде паливо з ТПВ тільки як SRF, розділяючи його на п'ять класів в залежності від вищої теплоти згоряння та вмісту хлору і ртуті.

Таблиця 2 - Класифікація SRF згідно з EN 15359:2011 [9]

Класифікаційний параметр	Статистична міра	Одиниці вимірювання	Класи				
			1	2	3	4	5
Вища робоча теплота згорання	Середнє значення	МДж/кг	>25,0	>20,0	>15,0	>10,0	>3,0
Хлор (Cl)	Середнє значення	% (на суху масу)	<0,2	<0,6	<1,0	<1,5	<3,0
Ртуть (Hg)	Середнє значення	мг/МДж	<0,02	<0,03	<0,08	<0,15	<0,50

Крім того за бажанням виробника або за вимогою споживача можуть визначатися вміст важких металів або інших забруднюючих речовин.

В останні роки, серед таких технологій, широкого поширення набула технологія «Waste-to-Energy» або WtoE. Вона передбачає виробництво теплової і електричної енергії при використанні палив RDF/SRF з побутових і промислових відходів. При цьому, економляться традиційні викопні палива та зменшуються шкідливі викиди у навколишнє середовище.

Наприклад, за технологією фірми PLM Miljoteknik (Швеція) [10], легкі фракції (папір, текстиль, пластмаса і ін.), які складають 10 -15% вихідних відходів, після зменшення їх вологості з 30 до 15%, пресують під великим



тиском, в паливні брикети Brini Fuel. Їх теплота згоряння біля 16,7 МДж/кг, при щільності, приблизно, 450 кг/м³.

У Франції широкого поширення набув технологічний процес підготовки сміття до його спалювання у вигляді гранул Combor [11]. Технологія передбачає сортування, подрібнення, сепарацію, сушку за рахунок спалювання частини ТПВ і гранулювання решти (40%) відходів. Гранули мають форму циліндрів діаметром 12 – 16 мм і довжину 20 – 70 мм. Теплота згоряння гранул складає 15,1 МДж/кг, при вологості 10% і зольності 15 – 20%.

Спалювання палив з ТПВ відбувається в котлах, печах чи спеціальних установках. Найбільш поширеним способом спалювання таких палив є їх спалювання в суміші з іншим паливом (вугіллям, мазутом, газом) [12,13,14,15]. Поряд з економією традиційних палив і зменшення шкідливих викидів в атмосферу, спалювання такої суміші дозволяє уникати значного нагару і корозії поверхонь нагріву. Так в [13] зазначається, що при спалюванні суміші з 50% брикетів і 50% вугілля швидкість корозії поверхонь нагріву в 10 – 30 разів менша, ніж при використанні одних брикетів.

Переробка ТПВ в гранули і брикети та їх використання, крім енергетичних і екологічних зисків, дозволяє отримати і інші переваги. Це транспортабельність, що дозволяє використовувати їх на відстані від місць виробництва, а також можливість безпечного складування і довготривалого зберігання таких палив.

При виробництві твердих палив з ТПВ, більшість технологій функціонують за принциповою схемою приведеною на рис.1, які включають процеси: сортування з магнітною сепарацією і повітряною класифікацією, подрібнення, сушіння, брикетування та складування.



Рисунок 1 - Традиційна схема технології виробництва гранульованих палив з міських побутових відходів

Вибір методів утилізації ТПВ з виділенням вторинної сировини та використанням енергетичного потенціалу нових палив повинен базуватися на адекватних даних про їх склад і основні теплотехнічні характеристики (вологість, зольність і теплота згоряння), що потребує відповідних досліджень в процесі сертифікації цих палив.

Розглянута технологічна схема передбачає визначення теплотехнічних характеристик палива після факту його виготовлення. А враховуючи широкий і змінний морфологічний склад вихідних ТПВ, можна стверджувати, що теплота згоряння таких палив буде також змінюватись в широких межах, причому



теплота згоряння не може корегуватись (підвищуватись) при потребі.

Для вирішення даної проблеми пропонується технологію утилізації ТПВ і виготовлення гранульованих палив здійснювати за схемою, наведеною на рис.2.



Рис.2 Принципова схема утилізації твердих побутових відходів з виробництвом палив з наперед заданими теплотехнічними характеристиками

На відміну від технології приведеної на рис.1, в запропонованій технології додатково вводиться змішувальна камера, де відбувається змішування вихідної суміші ТПВ з додатковими високоенергетичними інградієнтами (відходи вуглезбагачення, нафтопереробки, біомаса, торф і ін.). Тобто, технологія дозволяє виробляти композитне паливо з наперед заданими теплотехнічними характеристиками, при цьому теплоту згоряння вихідної суміші ТПВ пропонується досліджувати після камери сушіння.

Отримана інформація дозволяє аналітично визначити кількість необхідних додаткових інградієнтів які мають більшу енергетичну щільність. При цьому кількісні співвідношення вихідних ТПВ і додаткових компонентів підбираються на основі попереднього визначення їх теплоти згоряння і планових теплотехнічних характеристик кінцевого продукту Тобто теплоту згоряння проектного палива визначають як суму теплоти згоряння відходів ТПВ і додаткові інградієнтів з їх ваговими коефіцієнтами, які пропорційні часткам цих компонентів у суміші [16,17,18]. Теплоту згоряння кожного з додаткових компонентів визначають, або за результатами окремих калориметричних досліджень або за літературними даними.

Метою даної роботи є розгляд різних методик визначення теплоти згоряння палив з твердих побутових відходів та обґрунтування ефективності калориметричного методу.

Теплота згоряння, як основна характеристика енергетичного потенціалу палива, є кількістю тепла (ккал, МДж), що виділяється при повному його згорянні на одиницю маси або об'єму (1кг; 1м³). Для аналізу палива і для виконання різних теплотехнічних розрахунків використовують значення вищої



і нижчої теплоти згоряння. Нижча теплота згоряння відрізняється від вищої витратами тепла на випаровування води (яка міститься у вихідному паливі і утвореній в процесі його згоряння).

Визначенню теплоти згоряння ТПВ та палив з них присвячено багато досліджень. Традиційно, теплоту згоряння палив визначають аналітичним чи експериментальним методом.

Серед відомих методів аналітичного визначення теплоти згоряння широкого поширення набули розрахунки за елементарним складом горючої частини і баласту робочої маси палива. Для цього використовують ряд емпіричних формул, серед яких доволі поширеною є формула Д.І.Менделєєва [4], яка має вигляд:

$$Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 339,13 \cdot C^{\text{P}} + 1029,95 \cdot \text{H}^{\text{P}} - 108,86 (O^{\text{P}} - S^{\text{P}}) - 25,12 \cdot W^{\text{P}}, \text{ кДж/кг} \quad (1)$$

$$\text{або } O_{\text{H}}^{\text{P}} = 81 \cdot C^{\text{P}} + 246 \cdot \text{H}^{\text{P}} - 26 (O^{\text{P}} - S^{\text{P}}) - 6 \cdot W^{\text{P}}, \text{ ккал/кг},$$

де: C^{P} , H^{P} , O^{P} , S^{P} – елементарні складові твердого палива, визначені в процесі технічного і елементарного аналізу, % по масі; W^{P} – вихідна вологість палива, %.

Практика показує, що точність розрахунку теплоти згоряння палива по емпіричним формулам, в значній мірі залежить від точності визначення елементарного складу палива, що пов'язано з складністю проведення хімічного аналізу. Відносно ТПВ, це також ускладнюється і в силу їх широкого та змінного морфологічного складу.

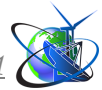
Разом з тим, дані детального дослідження морфологічного складу ТПВ, можуть бути покладені в основу методик визначення їх основних теплотехнічних характеристик, необхідних для оцінки енергетичного потенціалу і вибору методів їх ефективної утилізації.

З одного боку, перевагою таких методик, є спрощення і скорочення експериментальних досліджень при отриманні середніх показників теплотехнічних характеристик відходів без застосування вартісного високотехнологічного аналітичного обладнання.

З іншого боку, проблемою при дослідженні ТПВ, є складність формування проб релевантних реальному морфологічному складу, що має важливе значення для забезпечення якості і точності результатів досліджень. Враховуючи те, що досліджувані проби відбираються значно більшої маси, ніж проби які використовуються в лабораторних методах, дещо зменшуються зусилля та похибки при їх формуванні.

Потреба у визначенні орієнтовних значень теплоти згоряння ТПВ, в ході їх промислової утилізації, часто стимулює до застосування експрес методів аналітичного спрямування, з використанням емпіричних формул, які нівелюють проблеми викликані морфологічним складом відходів. Так, ряд методик визначення теплоти згоряння, базується на основі лише даних технічного аналізу (вмісту води, золи, виходу коксу та летких продуктів в перерахунку на горючу масу палива) [4].

Наприклад, в [19] приведена формула визначення нижчої робочої теплоти згоряння ТПВ лише за даними технічного аналізу їх вологості і зольності.



$$Q_n^p = 4600 - 4A^p - 51,85 W^p \quad (2)$$

де: Q_n^p - нижча теплота згоряння ТПВ на робочу масу, кДж/кг;

A^p – зольність ТПВ на робочу масу, мас.%;

W^p - вологість ТПВ, мас.%

Як показує порівняння результатів розрахунків теплоти згоряння ТПВ по формулі (2) з даними наведеними в таблиці 3, їх значення є значно заниженими, що можна віднести на недостатню точність визначення морфологічного складу ТПВ і нижчої теплоти згоряння на суху масу компонентів.

Ряд методик [16,17,20] передбачає визначення теплоти згоряння різних композитних палив та ТПВ, виходячи з реального їх морфологічного складу. Для цього використовують довідкові дані складових цих палив, чи дані отримані в ході власних досліджень. І загальна формула щодо визначення теплоти згоряння таких палив, наприклад ТПВ, має вигляд:

$$Q_n^p = \sum_{i=1}^n \frac{Q_n^{pi} \times C_i}{100} \quad (3)$$

де: Q_n^p - нижча теплота згоряння ТПВ на робочу масу, кДж/кг; Q_n^{pi} - нижча теплота згоряння на робочу масу i -го компоненту ТПВ, кДж/кг; C_i - вміст i -го компоненту ТПВ в загальній масі ТПВ, мас.%.

При видимій простоті методики, точність розрахунків, в значній мірі буде також залежати від повноти визначення реального морфологічного складу ТПВ і реальних характеристик цих компонентів.

Для спрощення і зменшення об'ємів розрахунків ряд методик [21] передбачає розділення морфологічного складу ТПВ на компонентні групи (папір, текстиль, пластмаса, метал, інші неорганічні матеріали і харчові відходи), визначення їх масової долі в загальній масі відходів та їх середніх теплотехнічних характеристик.

Наприклад, в [22] запропонована наступна формула розрахунку нижчої теплоти згоряння ТПВ:

$$Q_n^p = 4,186 \times [(95F_{\text{пол}} + 40F_{\text{орг}} + 40F_{\text{мак}} + 44F_{\text{дер,тек}})(1 - W/100) - 14W] \quad (4)$$

де: Q_n^p — нижча теплота згоряння ТПВ на робочу масу, кДж/кг; $F_{\text{пол}}$ – загальний вміст полімерів, мас.%; $F_{\text{орг}}$ – загальний вміст органічних відходів (харчових і рослинних), мас.%; $F_{\text{мак}}$ – загальний вміст макулатури, мас.%; $F_{\text{дер,тек}}$ – загальний вміст деревини і текстилю, мас.%; W – загальна вологість відходів, мас.%.

Таким чином і в вище розглянутій методиці, точність визначення теплоти згоряння ТПВ, також залежить від морфології відходів, їх компонентного складу.

Для спрощення експериментального дослідження ТПВ в роботі [23] розглянута методика інтегрального визначення енергетичного потенціалу змішаних твердих побутових відходів усереднених за сезонами року, при їх вологості в стані поставки та повітряно–сухому стані. Експерименти проводились на лабораторному стенді, до складу якого входив блок подачі газу для підсвічування (пропан–бутанова суміш), водогрійного котла потужністю 12,5кВт (в якості проточного водяного калориметра), системи відводу



продуктів згоряння та контрольно–вимірювального обладнання.

Установка розігрівалась при допомозі газової підсвітки. Після встановлення визначеного температурного режиму в топці котла газ відключався, а в топку подавалась визначена наважка палива для спалювання. Процес спалювання визначеної наважки ТПВ тривав до загасання процесу та повного охолодження топки (температура води $t_{\text{вхід}} = t_{\text{вихід}}$).

В ході досліджень вимірювались витрати та температура води на вході і виході охолоджувального контуру котла, а також параметри газів (витрати, температура, склад), що видаляються з котла.

За отриманими даними і довідковими даними літературних джерел проводився розрахунок кількості теплоти, що виділилась при згорянні досліджуваної наважки ТПВ. В даній методиці, крім складності формування досліджуваних проб релевантних реальному морфологічному стану вихідних ТПВ, на точність визначення теплоти згоряння вихідного палива значний вплив мають і ряд інших факторів. Це точність визначення: теплоти згоряння підсвіточного газу, витрат і елементарного складу продуктів згоряння та їх теплотехнічні характеристики, витрат охолоджуючого теплоносія і його характеристик, втрат теплоти в навколишнє середовище і ін. Крім того, тривалість проведення експерименту значною мірою ускладнює дослідження.

Як показує практика, використання розглянутих методик, в тій чи іншій мірі, потребує використання калориметричного методу визначення теплотехнічних характеристик досліджуваних палив і його компонентів, як більш точного методу.

Проведений аналіз показує, що експериментальні дослідження теплоти згоряння ТПВ та палив з них, в більшості випадків базуються на калориметричних методах які регламентуються стандартом EN15400 [24].

Даний стандарт поширюється на тверде паливо з побутових відходів і установлює метод визначення вищої теплоти згоряння при постійному об'ємі та стандартній температурі (25°C) в калориметричній установці, а також спосіб розрахунку нижчої теплоти згоряння при постійному тиску.

Загальна сутність методу визначення вищої теплоти згоряння при постійному об'ємі, полягає в повному згорянні наважки твердого палива в атмосфері стисненого кисню ($3 \pm 0,2$) МПа, в герметично закритій металевій посудині - калориметричній бомбі і реєстрації виділеної теплоти. Для цього використовують різні типи автоматизованих водяних або безводних калориметрів, серед яких, в останні роки, широкого застосування набули бомбові калориметри теплового потоку або кондуктивні калориметри [25], які дозволяють спростити і пришвидшити процедуру вимірювання.

Так в ІТТФ НАН України впродовж ряду років розробляються кондуктивні калориметри марки КТС, які побудовані на базі термоелектричних перетворювачів теплового потоку [26]. Калориметр дозволяє вимірювати вищу теплоту згоряння рідких та твердих палив.

На рис. 3 представлено вимірювальний комплекс, на базі бомбового анероїдного ізоперіболічного калориметра теплового потоку, до складу якого входять: тепловий блок (1), електронно – обчислювальний блок (2), дві



універсальні калориметричні бомби БКУ – 2 (3), підставка для бомб (4) та прес для виготовлення проб (5). Для термостатування теплового блоку (1), щодо стандартних умов проведення досліджень (температура 25°C), його розміщують в холодильній камері.

Основні технічні характеристики КТС – 4:

- діапазон вимірювання кількості теплоти 10...40 кДж;
- границі допустимої основної відносної похибки $\pm 0,1\%$;
- час підготовки до вимірювань, не більше 1,5 год.;
- час проведення вимірювань 0,5 год.

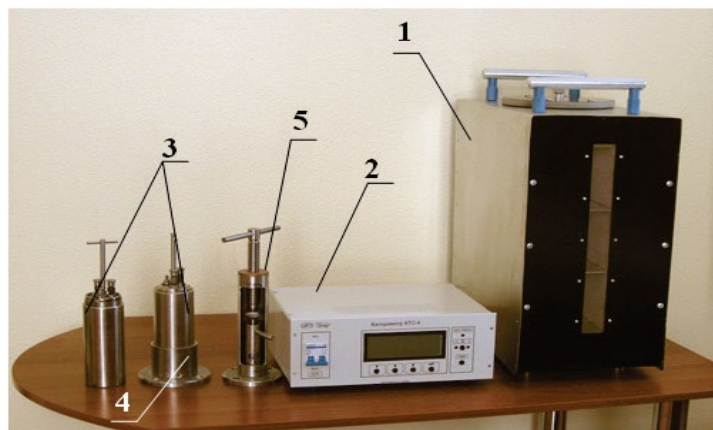


Рисунок 3 - Вимірювальний комплекс для визначення теплоти згоряння палив.

Методика визначення вищої теплоти згоряння ТПВ чи палив з них, при використанні даного вимірювального комплексу, полягає в наступному:

1. Для проведення калориметричних досліджень ТПВ необхідно, в першу чергу, провести відбір проб палива, що регламентується стандартом EN15442 [27]. Складність цієї процедури визначається широким морфологічним і фракційним складом відходів, різною їх вологістю та зольністю. Для цього із вибраної партії палива з ТПВ відбираються точкові проби (мінімальне число точкових проб – 24), які при змішуванні формують об'єднану пробу. Мінімальні розміри точкових та об'єднаної проб визначаються в залежності від розмірів частинок палива, насипної густини та розмірів об'єкту, з якого відбирається проба. Після подрібнення і гомогенізації з частини об'єднаної проби визначають вологість (EN15414) [28] та зольність (EN15403) [29] вихідного палива, в стані поставки.

Із іншої частини об'єднаної проби, шляхом її скорочення, подрібнення, гомогенізації і конденціювання формується лабораторна проба (EN15443) [30], для подальших досліджень (вологості, зольності, теплоти згоряння). Стандарт визначає послідовність проведення операцій обробки проби (це сукупність процесів скорочення маси проби, подрібнення і її розділення). Метою підготовки проби є її скорочення до однієї чи більше досліджуваних частин, які переважно менші, ніж вихідна проба. Але головний принцип скорочення проби полягає в тому, що склад відібраної проби не може бути змінений у ході кожної наступної стадії пробопідготовки і кожна скорочена проба має характеризувати



вихідну пробу. Для досягнення цієї мети кожна частка проби повинна мати рівну ймовірність потрапити до частини проби, що зберігається і після зменшення маси під час скорочення. Подрібнення проби проводять за допомогою різних типів млинів та дробарок, а зменшення проби за допомогою пристроїв - дільників або вручну, методом квартування. Сформована проба повинна пройти кондиціювання в лабораторних умовах, тобто пройти витримку у тонкому шарі впродовж двох діб до досягнення рівноважної повітряно-сухої вологості.

2. При подальшому розділенні, гомогенізації, а при потребі і додатковому подрібненні лабораторної проби, формується аналітична проба для подальших досліджень. При цьому, для отримання релевантного результату вимірювань необхідно забезпечити властивості кожної дослідної наважки такими, що відповідають усередненим значенням вихідного палива. Підготовка проби проводиться згідно стандарту EN 15413:2011 [31].

Методика визначення вологості полягає у зважуванні зразка досліджуваного матеріалу, сушінні його при температурі $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постійної маси та зважуванні сухого зразка. За знайденими масами вологого та абсолютно сухого зразка визначають відносну вологість. Розрахунок вологості W проводять за формулою:

$$W = \frac{m_1}{m} 100 \quad (5)$$

m_1 – зміна маси наважки зразка під час сушіння; m – початкова маса наважки зразка.

Паралельно проводять вимірювання не менше ніж на двох наважках зразка, а за результат приймається середнє двох вимірювань.

Зольність зразка визначається методом повільного озолення наважки зразка шляхом нагріву його в тигелі у муфельній печі на протязі 60 хвилин, від кімнатної температури до 500°C , витримці на цій температурі протягом 60 хвилин, а потім нагріву до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ і витримці при цій температурі протягом 120 хвилин. Після цього тиглі виймають з печі, охолоджують 5 хвилин на керамічній або металевій підставці, а потім у закритому ексикаторі до кімнатної температури та зважують.

Розрахунок зольності аналітичної проби проводять за формулою:

$$Z_a = 100 \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (6)$$

де: m_1 – маса тигля; m_2 – маса тигля з наважкою; m_3 – маса тигля з золою.

Паралельно проводять вимірювання не менше ніж на двох наважках зразка, а за результат приймається середнє значення вимірювань. Зольність при довільній робочій вологості W^p визначається за формулою:

$$Z^p = Z^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} \quad (7)$$

Для визначення вологості та зольності зразків використовувалися ваги аналітичні лабораторні з межою допустимої похибки $\pm 0,1$ мг (наприклад, ваги А500 фірми AXIS), шафа сушильна лабораторна (наприклад, СНОЛ -3,5) та піч муфельна.



3. Визначення теплоти згоряння проводиться за методикою, наведеною в EN 15400:2011 [2], для чого з аналітичної проби формується дослідна наважка. Отримання такої наважки досягається в процесі низки послідовних, ретельно проведених операцій (гомогенізації, розділення, подрібнення, змішування і ділення проби). Складність отримання такої представницької дослідної наважки полягає і в тому, що для калориметричного дослідження вона повинна становити в межах $(1,0 \pm 0,1)$ г.

Зразки насипних речовин брикетують за допомогою технологічного обладнання, або використовують, наприклад, паперову упаковку з відомою теплою згоряння. Зважують окремо упаковку і спеціальний запальний дріт, а також зразок в комплексі.

Для зважування проби зразка, запального дроту, упаковки вагою менше 0,5г використовують ваги аналітичні лабораторні з межою допустимої похибки $\pm 0,01$ мг.

4. На початку в бомбу додають визначений об'єм (з розрахунку 3г на 1 дм^3 внутрішнього об'єму бомби) дистильованої води, щоб ще до спалювання створити газову атмосферу, насичену водяними парами. Це сприяє повній конденсації води, яка утворюється з водню і вологи проби зразка (рідка фаза продуктів згоряння).

Зразок, з дротом запалу, розміщують у тиглі калориметричної бомби, яку заповнюють киснем під тиском $(3,0 \pm 0,2)$ МПа. Бомбу встановлюють в калориметр. Після встановлення необхідного теплового режиму зразок досліджуваного палива підпалюють і вимірюють кількість теплоти, що виділяється при згорянні. В кінці досліду проводять аналіз повноти згоряння і зважують залишки запального дроту. Згідно стандарту проводять щонайменше два досліди вимірювання теплоти згоряння і результат визначають як середнє значення. Проте при визначенні теплоти згоряння, внаслідок неоднорідності проб, може спостерігатися значна розбіжність результатів дослідів, що перевищує заданий рівень.

Практичний досвід досліджень теплотехнічних характеристик композитних палив [16,17,18] показав, що одним з дієвих способів підвищення точності вимірювань і зменшення похибки дослідження є збільшення кількості вимірювань, а значення вищої теплоти згоряння визначати за середнім значенням вимірювань. Аналогічний спосіб пропонується і для визначення теплоти згоряння твердих побутових відходів.

5. Питома теплота згоряння аналітичної проби в бомбі q_b розраховується за формулою (8), з врахуванням виділення тепла при згорянні частини запального дроту і упаковки:

$$q_b = [Q_p - q_{др}(m_1 - m_2) - q_{уп} m_{уп}] / m_{зр} \quad (8)$$

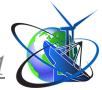
де: Q_p – виміряна теплота згоряння проби палива, Дж;

$q_{др} = 2510$ Дж/г – питома теплота згоряння запального дроту;

m_1, m_2 – маси запального дроту до та після згоряння;

$q_{уп} = 15627$ Дж/г – питома теплота згоряння паперової упаковки;

$m_{уп}$ – маса упаковки з паперу; $m_{зр}$ – маса зразка палива.



На підставі проведених випробувань і розрахунків теплоти згоряння аналітичної проби палива в бомбі, проводяться розрахунки вищої і нижчої аналітичної, сухої і робочої проби із врахуванням поправок на створення та розчинення азотної кислоти, яка визначена при градуванні калориметра.

Крім того, при розрахунках вищої теплоти згоряння вводять також поправку на теплоту утворення водного розчину сірчаної кислоти з діоксиду сірки і рідкої води.

Вища теплота згоряння аналітичної проби з врахуванням поправок на створення та розчинення кислот розраховується за формулою:

$$q^a_B = q_6 - (94 \cdot S + \alpha \cdot q_6) \text{ (кДж/кг)}, \quad (9)$$

де 94 – коефіцієнт, що враховує теплоту утворення сірчаної кислоти з діоксиду сірки та розчинення сірчаної кислоти у воді на 1% сірки, що перейшла при згорянні палива в сірчану кислоту, кДж/кг;

S – масова доля сірки в паливі, %;

αq_6 – поправка, що враховує теплоту утворення та розчинення у воді азотної кислоти, прийнято $\alpha q_6 = 29$ кДж/кг.

Вміст сірки в аналітичній пробі розраховується за формулою:

$$S^a = S^c \frac{100 - W^a}{100} \quad (10)$$

Вміст сірки S^c на суху масу приймають виходячи з даних вимірювань або технічної літератури.

Нижча теплота згоряння аналітичної проби розраховується за формулою :

$$q^a_H = q^a_B - 24,42(8,94H^a + W^a) \text{ (кДж / кг)} \quad (11)$$

В абсолютно сухому стані вища теплота згоряння складає:

$$q^c_B = q^a_B \frac{100}{100 - W^a} \quad (12)$$

В абсолютно сухому стані нижча теплота згоряння складає:

$$q^c_H = q^c_B - 24,42 \times 8,94H^c \text{ (кДж / кг)} \quad (13)$$

При довільній робочій вологості W^p , розрахунки проводяться за формулами:

- вища теплота згоряння:

$$q^p_B = q^c_B \frac{100 - W^p}{100} \text{ (кДж/кг)} \quad (14)$$

- вміст водню:

$$H^p = H^c \frac{100 - W^c}{100} \quad (15)$$

- нижча теплота згоряння:

$$q^p_H = q^p_B - 24,42(8,94H^p + W^p) \text{ (кДж/кг)} \quad (16)$$

Значення вмісту водню, сірки та азоту для визначення поправок при обробці експериментальних даних, використовуються результати окремих вимірювань або дані технічної літератури. Результати вимірювань оформлюють у вигляді протоколу із зазначенням всіх відомих параметрів дослідженого зразка палива.



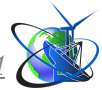
Висновки.

Запропонована методика контролю теплотехнічних характеристик палив з ТПВ при виробництві перед їх пресуванням, дозволить отримати кінцевий продукт з більш високими наперед заданими теплотехнічними характеристиками, що значно підвищить ефективність утилізації ТПВ і використання їх енергетичного потенціалу для генерації енергії.

Для підвищення точності визначення значень теплоти згоряння палива при калориметричних дослідженнях, необхідно ретельно проводити процес формування дослідної наважки, що включає: представницький відбір, подрібнення та перемішування у кілька стадій, зменшення обсягу та кондиціювання. У разі розбіжності результатів двох дослідів визначення теплоти згоряння на декілька відсотків рекомендується проводити 5...7 дослідів і визначати теплоту згоряння як середньоарифметичне значення вимірювань, та розраховувати середньоквадратичне відхилення як оцінку неоднорідності.

Література

1. Гольстрем В.А., Кузнецов Ю.Л. Справочник по экономии топливно – энергетических ресурсов. – К.: Техніка, 1985. –С.384.
2. O. Sigal, Q. Boulanger, L. Vorobiov, N. Pavliuk N., R. Serhienko. Research of the energy characteristics of municipal solid waste in Cherkassy. Journal of Engineering Sciences. Sumy: Sumy State University, 2018. Vol. 5, Is. 1. P. H16-H22.
3. Rajca, P.; Skibinski, A.;Biniek-Poskart, A.; Zajemska, M. Review of Selected Determinants Affecting Use of Municipal Waste for Energy Purposes. Energies 2022, 15, 9057. – p. 17.
4. Равич М.Б. Топливо и эффективность его использования. Изд – во «Наука», 1971. – С.358.
5. Waste disposal – waste for the production of energy. Evemi Philip. «Wastes Manag.». 1985, 75. №8, p.430 – 444.
6. Гладунцов А.И. и др. Эффект энергоиспользования в народном хозяйстве Москвы. М.,1982, с.73 – 79.
7. Peterson Ch. Japanese, Europeans lead in waste –to – energy incineration. «World Wastes», 1985, 28, №6, p.32 – 33.
8. Буляндра О., Гапонович Л., Голенко І., Топал О. Перспективи використання палива з твердих побутових відходів на ТЕЦ цукрових заводів. Наукові праці НУХТ 2020. Том 26, №3.
9. ДСТУ EN 15359:2018 Тверде відновлювальне паливо. Технічні характеристики та класи (EN 15359:2011. IDT).
10. Energia dai rifiuti. Gernuschi Giovanni Battista. «AES», 1985. 7, №3. P.5-8
11. Fabrication de granules combustibles a partir d'ordures E.L.menageres. «Techn.energ.», 1981, №52, p.50 – 51.
12. Иидзима Риндзо. Получение RDF из бытовых отходов в США. «Хай – кибуцу», 1982. 8, №4, p.81 -87.
13. Porteous A. Municipal waste derived fuels, production combustion and environmental aspects. «J. Heat Recov. Syst.», 1984, 4, №5, p.317 – 322.
14. Porteous A. Municipal waste derived fuels. Production, combustion and



environmental aspects. «Energy Ecn. And Manag. Ind. Proc. Eur. Congr., Algarve, 2-5 Apr., 1984. Vol.1». Oxford e.a., 1985, h.103 – 111.

15. Peterson Ch. Municipal solid waste for energy a technology review., Givonetti Raymond. «Energy Technol. 11:Appl. And Econ. Proc. 11th Energy Technol. Conf., Washington, D.C.,19 – 21 Varch,1984». Rockville, Md, 1984, p.1337 – 1356.

16. Склярєнко Є.В., Воробйов Л.Й. Калориметричний аналіз композитних палив з біомаси на основі соломи пшениці. The scientific heritage No 32, vol.1,(2019)p.38-43.

17. Склярєнко Є. В., Воробйов Л.Й. Теплотехнічний аналіз палив з біомаси. Modern engineering and innovative technologies. 2019, №08-2. - С.19-30.

18. Воробьев Л.И., Грабов Л.Н., Декуша Л.В., Назаренко О.А., Шматок А.И.. Определение теплотворной способности биотопливных смесей. Промышленная теплотехника –К., 2011. – Т. 33, №4 – С. 87-93.

19. Рекомендации по проектированию и эксплуатации заводов по сжиганию твердых бытовых отходов/Акад. ком. хоз-ва им. К.Д. Памфилова.- М., 1987.- 61 с.

20. Ильиных Г.В. Оценка теплотехнических свойств твердых бытовых отходов исходя из их морфологического состава. Вестник ПНИПУ. Урбанистика. 2013, №3. - С. 125 – 137.

21. Тугов А.Н. Исследование процессов и технологий энергетической утилизации бытовых отходов для разработки отечественной ТЭС на ТБО: автореф. дис. д-ра техн. наук / ОАО «ВТИ». – М., 2012. – 42 с.

22. Castrillon L., Fernandez-Nava Y., Gonzalez A., Maranon E. A case study of the characteristics of municipal solid waste in Asturias (Spain): influence of season and source // Waste Manag. Res. – 2013. – № 31. – P. 428. – URL: <http://wmr.sagepub.com>.

23. Магєра Ю.М., Павлюк Н.Ю. Створєння методики експериментального визначєння теплоти згоряння твердих побутових вїдходїв. «Технїчна теплофїзика та промислова теплоенєргєтика». Випуск 8 , 2016. - С.130 – 139.

24. EN 15400:2011 Solid recovered fuels - Determination of calorific value

25. Гаджиев С.Н. Бомбовые калориметры./С.Н.Гаджиев.- М.: Химия, 1988. – 192с.

26. Воробьев Л.И., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлив. Инженерно – физический журнал. 1997, т.70, №5. – С. 828 – 839.

27. EN 15442:2011. Solid recovered fuels - Methods for sampling EN

28. EN 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.

29. EN 15403:2011. Solid recovered fuels - Determination of ash content.

30. EN 15443:2011. Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the laboratory sample.

31. EN 15413:2011. Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the test sample from the laboratory sample



Abstract. *The issues of disposal of solid municipal waste with the production of new fuels based on them are considered, and the technology of their production with predetermined heat-technical characteristics, in particular, their heat of combustion, is proposed. An analysis of the existing methods of determining the heat of combustion of fuel from solid waste, their advantages and disadvantages was carried out. The calorimetric method is considered the most accurate among them. It is shown that the accuracy of determining the heat of combustion of solid waste by the calorimetric method largely depends on the formation of a representative test weight in accordance with the morphological composition of the original waste. The paper considers the possibility of using bomb conductive calorimeters to determine the heat of combustion of solid waste and suggests a way to increase the reliability of such studies.*

Key words: *solid municipal waste, morphological composition of waste, combustion heat of fuels, investigated specimen, calorimetry.*

Стаття підготовлена у рамках виконання науково – дослідної тематики ІТТФ НАН України, тема «Розроблення технічних засад нової високоефективної технології спалювання штучних палив з твердих побутових відходів та біомаси у когенераційних енергоустановках з використанням водню, кисню, синтетичного та біометану для забезпечення енергетичної безпеки України»

Стаття відправлена: 2023р
© Скляренко Є.В., Воробйов Л.Й.