

Sławomir Poskrobko,
Politechnika Białostocka
Wydział Mechaniczny

Jan Łach,
Politechnika Radomska
Wydział Mechaniczny

Danuta Król
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

Badanie właściwości kalorycznych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów¹⁾

Oznaczenia:

- a – zawartość popiołu w paliwie, – lub %;
- c – udział gramowy pierwiastka węgla w paliwie, – lub %;
- cl – udział gramowy pierwiastka chloru w paliwie; – lub %
- h – udział gramowy pierwiastka wodoru w paliwie, – lub %;
- HHV – ciepło (entalpia) spalenia paliwa, kJ/kg;
- \overline{HHV} – średnia arytmetyczna wartość ciepła spalenia paliwa, kJ/kg;
- LHV – wartość opałowa paliwa, kJ/kg;
- \overline{LHV} – średnia arytmetyczna wartość opałowa paliwa, kJ/kg
- m – liczba badanych substancji palnych, – ;
- n – udział gramowy pierwiastka azotu w paliwie, – lub % ; liczba pomiarów bądź obliczeń danej właściwości (przyjęto $n = 4$);
- o – udział gramowy pierwiastka tlenu (zamykający bilans udziałów gramowych pierwiastków) w paliwie, – lub % ;
– udział gramowy pierwiastka siarki w paliwie, – lub %;
- s – wilgotność całkowita, tj. suma wilgotności powietrzno–suchej i wilgotności higroskopijnej, kg H₂O/kg biomasy
- w w stanie roboczym, – lub w %.

Symbole greckie

- α – $= \sigma / \sqrt{n}$, błąd średni kwadratowy średniej arytmetycznej \overline{HHV} lub \overline{LHV} , odchylenie wartości średniej \overline{HHV} lub \overline{LHV} , niepewność pomiaru;
- β_a – $= \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m |\epsilon_{\overline{HHV}}|_k \cdot 100\%$ lub $\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m |\epsilon_{\overline{LHV}}|_k \cdot 100\%$, przeciętny absolutny błąd przypadkowy względny korelacji, %;
- β_b – $= \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (\epsilon_{\overline{HHV}})_k \cdot 100\%$ lub $\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (\epsilon_{\overline{LHV}})_k \cdot 100\%$, przeciętny błąd przypadkowy względny korelacji, %;
- $\epsilon_{\overline{HHV}}$ – $= [(\overline{HHV}_c - \overline{HHV}_e) / \overline{HHV}_e] \cdot 100\%$, względny błąd przypadkowy średniej wartości ciepła spalania paliwa, %;
- $\epsilon_{\overline{LHV}}$ – $= [(LHV_c - LHV_e) / LHV_e] \cdot 100\%$, względny błąd przypadkowy średniej wartości opałowej paliwa, %;
- σ – $= \sqrt{\sum_{i=1}^n (\overline{HHV} - HHV_i)^2 / (n - 1)}$, odchylenie standardowe (błąd standardowy).

Indeksy dolne

- c – obliczeniowa wartość danej wielkości fizycznej;
- e – eksperymentalna (bądź obliczona w oparciu o eksperymentalną) wartość danej wielkości fizycznej;
- r – wielkość fizyczna odniesiona do masy roboczej paliwa;
- $r_{(min)}$ – minimalna wartość wielkości fizycznej odniesionej do masy roboczej paliwa;

¹⁾ Omawiana praca została wykonana w ramach realizacji projektu badawczego rozwojowego R06 018 02 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków przeznaczonych na naukę.

Niniejszy artykuł jest poświęcony prezentacji wyników własnych pomiarów ciepła spalania HHV i obliczonych na ich podstawie wartości opałowych LHV takich substancji palnych, jak odpady przemysłowe z przemysłu rolno-spożywczego i paliwa formowane z odpadów przemysłowych.

Badane odpady poprodukcyjne, to: śruta poekstrakcyjna rzepakowa (odpad z przemysłu tłuszczowego) i stała pozostałość po produkcji mączki ziemniaczanej (odpad z przemysłu spożywczego). Natomiast paliwa formowane z odpadów, to: PAS'r, PAS'i oraz Ecomat. Zbadano także właściwości kaloryczne kompozytu węgla z biomasą. Otrzymane wyniki porównuje się z rezultatami pozyskanymi za pomocą wyselekcjonowanych korelacji empirycznych o względnie dużej dokładności opartych na analizie pierwiastkowej substancji palnych. W ten sposób można będzie wstępnie ocenić, jak duże są rozbieżności między wynikami badań eksperymentalnych i obliczeń, jeśli do oszacowania wartości HHV bądź LHV stosuje się formuły aproksymacyjne, które opracowano dla często odmiennych zestawów danych materiałowych.

Odnotujmy, że w [1] przedstawiono wyniki badań zawartości wilgoci, zawartości części palnych i niepalnych oraz składu elementarnego tych materiałów. Natomiast w [2] dokonano przedmiotowej analizy porównawczej dla przypadku takich substancji palnych, jak słoma, ziarna zbóż i cukro-sorgo.

Badania kaloryczne odgrywają niezmiernie ważną rolę, jako że ciepło spalania HHV i wartość opałowa LHV są kluczowymi parametrami w zbiorze określonych wymagań technicznych, fizykochemicznych i ekonomicznych stawianych paliwom, w tym wytwarzanym na bazie odzyskanych surowców palnych [3]. Istotniejsze znaczenie w warunkach europejskich ma jednak LHV , albowiem proces spalania jest zazwyczaj tak realizowany, że spaliny schładzane są do temperatury wyższej od temperatury punktu rosy. Na ogół przyjmuje się, że istnieje taka minimalna wartość opałowa odniesiona do masy roboczej paliwa $LHV_{\gamma(min)}$, że jeśli spełniony jest warunek $LHV_{\gamma} \geq LHV_{\gamma(min)}$, to zachodzi stabilne spalanie autotermiczne [3, 4]. Oznacza to, że każde paliwo musi spełniać tzw. warunek kaloryczny.

Wartość opałową LHV trzeba więc znać dokładnie, czyli należałoby ją wyznaczać na drodze eksperymentalnej [5]. Wiadomo jednak, że w bombie kalorymetrycznej da się dość dokładnie zmierzyć entalpię (ciepło) spalania HHV i dopiero na jej podstawie można obliczyć wartość opałową LHV , o ile znany jest skład pierwiastkowy paliwa. Istnieje także wiele empirycznych bądź półempirycznych wzorów aproksymacyjnych, za pomocą których można obliczyć – np. na podstawie udziałów gramowych pierwiastków palnych i balastu – orientacyjne wartości HHV albo

LHV [3, 6, 7]. Przyczyną trudności w konstrukcji uniwersalnych formuł obliczeniowych jest fakt, iż: (a) pierwiastki występują w paliwach stałych nie w postaci wolnej, lecz w mieszaninach licznych i różnorodnych związków chemicznych; (b) w skład entalpii paliw stałych wchodzi entalpia mieszanina, która jest pomijalna tylko w odniesieniu do gazów [5, 8].

Niezwykle złożoną kwestią jest wyznaczenie wartości opałowej niejednorodnych substancji palnych, do których należy zaliczyć odpady komunalne i przemysłowe oraz paliwa formowane z odpadów [3]. Aczkolwiek w literaturze [3, 4, 9] można znaleźć korelacje do oszacowania HHV bądź LHV , to jednak dają one wyniki obciążone na ogół stosunkowo dużym błędem. Niezbyt dużą dokładnością odznaczają się także wyniki doświadczalne, albowiem występują poważne trudności z przygotowaniem powtarzalnej próbki reprezentatywnej dla danej masy wymienionych materiałów. W takich przypadkach można postąpić tak, jak to się zaleca np. w [3].

Analiza porównawcza wyników eksperymentalnych badań kalorymetrycznych z rezultatami pozyskanymi na podstawie wspomnianych korelacji powinna umożliwić wskazanie tych zależności, które – zdaniem autorów – wydają się być najbardziej odpowiednie w odniesieniu do rozważanych materiałów, aczkolwiek sugestia ta będzie mieć charakter wstępny z uwagi na stosunkowo niewielką liczbę badanych substancji palnych.

Stosowanie LHV ułatwia interpretację techniczną bilansów energii, gdyż wartość opałowa wyznacza maksymalną ilość ciepła, jaka może być uzyskana ze spalania jednostki paliwa [8]. Tym samym można analitycznie bądź numerycznie dobrać optymalne warunki pracy szeregu urządzeń i aparatów cieplnych w zależności od rodzaju paliwa, reprezentowanego przez jego skład pierwiastkowy.

Pomiary kalorymetryczne i ich wyniki

Próbki badanych materiałów pobrano zgodnie z ogólnie przyjętymi procedurami poboru próbek substancji stałych. Ich masę określano z dokładnością do 0,0001g. Podobnie jak w [1, 2], należało dołożyć nadzwyczajnych starań, włącznie z użyciem urządzeń strzępiących, w celu przygotowania dostatecznie reprezentatywnej próbki badawczej. Jednorodność i homogeniczność próbki paliwa jest dlatego pierwszorzędnej wagi, gdyż naważki analityczne są rzędu od stu kilkudziesięciu miligramów do maksymalnie jednego grama, przy czym im większa kaloryczność, tym często mniejsza naważka.

Tabela 1

Ciepło (entalpia) spalania \overline{HHV}_e odniesione do masy suchej

Charakterystyczne wielkości analizy statystycznej wyników pomiarów	Rodzaj odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów					
	śruta rzepakowa	odpad mączki ziemniaczanej	paliwo PAS'r	paliwo PAS'i	paliwo Ecomat	kompozyt węgla z biomasą
\overline{HHV}_e kJ/kg	18356	14557	20974	24015	20222	23829
σ kJ/kg	11,76	37,23	72,48	88,15	23,30	110,10
α kJ/kg	6,79	21,50	41,85	50,91	13,45	63,57

Tabela 2

 Ciepło (entalpia) spalania \overline{HHV}_e i \overline{HHV}_c odniesione do masy roboczej

Wielkość fizyczna	Rodzaj odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów					
	śruta rzepakowa	odpad mączki ziemniaczanej	paliwo PAS'r	paliwo PAS'i	paliwo Ecomat	kompozyt węgla z biomasą
\overline{HHV}_e kJ/kg	16878	13297	19836	20642	16725	21308
\overline{HHV}_c kJ/kg	16748	13168	19970	20091	15994	21010

Tabela 3

 Wartość opałowa \overline{LHV}_e odniesiona do masy suchej

Wielkość fizyczna	Rodzaj odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów					
	śruta rzepakowa	odpad mączki ziemniaczanej	paliwo PAS'r	paliwo PAS'i	paliwo Ecomat	kompozyt węgla z biomasą
\overline{LHV}_e kJ/kg	16836	13108	19315	23949	19152	22401

Tabela 4

 Wartości opałowe \overline{LHV}_e i \overline{LHV}_c odniesione do masy roboczej

Wielkość fizyczna	Rodzaj odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów					
	śruta rzepakowa	odpad mączki ziemniaczanej	paliwo PAS'r	paliwo PAS'i	paliwo Ecomat	kompozyt węgla z biomasą
\overline{LHV}_e kJ/kg	15015	11486	17971	18063	14413	19294
\overline{LHV}_c kJ/kg	15361	11857	18206	20036	15147	19751

Ciepło (entalpię) spalania bądź górną wartość opałową HHV oznaczano dla materiału surowego i pozbawionego wody całkowitej (przemijającej i higroskopijnej). Pierwszy z tych pomiarów przeprowadzono w celu porównania otrzymanych wyników z rezultatami obliczonymi na podstawie danych otrzymanych z pomiarów dla masy suchej. Aby wyeliminować błędy grube, każde oznaczenie powtarzano czterokrotnie, a w tabelach 1 i 2 zamieszczono (wyfłuszczonym drukiem) wyłącznie wartości średnie \overline{HHV}_e . Oznaczenia wykonano zgodnie z PN-ISO 1928:2002 i PN-Z-15008-04:1993. Natomiast wartość opałową \overline{LHV}_e badanych materiałów obliczono na podstawie wartości \overline{HHV}_e i zgodnie ze wzorem zalecanym w wymienionych normach.

W tabelach 3 i 4 podano (wyfłuszczonym drukiem) – podobnie jak w przypadku \overline{HHV}_e – tylko wartości średnie \overline{LHV}_e . W tabelach 2 i 4 skonfrontowano takie wielkości, jak ciepło spalania i wartość opałową odniesione do masy roboczej, które pozyskano eksperymentalnie (bądź obliczono w oparciu o wielkości zmierzone) i na drodze obliczeniowej. Zauważmy, że wartość ciepła spalania jest obarczona błędem pomiaru metodą kalorymetryczną równym odchyleniu wartości średniej α , a wartość opałowa – dodatkowo błędem pomiaru składu pierwiastkowego danej substancji palnej.

Porównanie danych doświadczalnych z wynikami obliczeń

Najdokładniejszą metodą oznaczania ciepła spalania jest jego pomiar w bombie kalorymetrycznej. Niezrozumiały wydaje się pogląd, że pomiar ten jest złożony i czasochłonny, a korelacje tworzone na podstawie: (1) analizy pierwiastkowej (elementarnej); (2) przybliżonej analizy technicznej; (3) analizy chemicznej substancji palnych umożliwiają łatwe, szybkie i tanie określenie HHV bądź LHV [7]. Faktem jest bowiem, że tak tworzone zależności mają – w odniesieniu do paliw stałych – tylko przybliżony sens empiryczny, na co zwracano już uwagę.

Ograniczymy się do porównania wartości \overline{HHV}_e i \overline{LHV}_c z oszacowaniami opartymi na wzorach korelujących te wielkości z danymi analizy pierwiastkowej, które zamieszczono w tabelach 5 i 6. Dokładność tego rodzaju korelacji jest niewątpliwie uzależniona od wielkości bazy danych, wykorzystanych przy ich tworzeniu, rodzaju stosowanego analizatora elementarnego, a więc i towarzyszącej mu procedury analitycznej, a także od metody opracowania wyników [7], która powinna uwzględnić dokładność danych źródłowych tworzących wspomnianą bazę, a na te zasadniczy wpływ wywiera reprezentatywność próbek poszczególnych substancji palnych [6].

Tabela 5

Korelacje do określenia ciepła spalania HHV_c , kJ/kg, paliw stałych na podstawie ich składu pierwiastkowego odniesionego do masy suchej (*masy suchej bezpopiołowej)

Korelacja	Autor(zy)	Dokładność
$HHV_c = 43730 \cdot c - 305,9$	Tillman_1 [10]	5%
$HHV_c = 43730 \cdot c - 1670,1$	Tillman_2 [10]	5%
$HHV_c = 32590 \cdot c + 3459,7$	Sheng_Azevedo_1 [7]	5%
$HHV_c = 30100 \cdot c + 52500 \cdot h + 6400 \cdot o - 763$	Jenkins_2 [6, 7]	5%
$HHV_c = 47910 \cdot c + 66760 \cdot h - 5890 \cdot o - 120770 \cdot s - 8420$	Jenkins_1 [6]	7%
$HHV_c = 33830 \cdot c + 144300 \cdot (h - o/8) + 9420 \cdot s$	Dulong_1 [6]	5-7%
$HHV_c = 33500 \cdot c + 142300 \cdot h - 15400 \cdot o - 14500 \cdot n$	Demirbas [11]	2%
$HHV_c = 34140 \cdot c^* + 144450 \cdot h^* - 12500 \cdot (n^* + o^* + - 0,01) + 9300 \cdot s^*$	Dulong_Berthelot [12]	5-7%
$HHV_c = 35160 \cdot c + 116225 \cdot h - 11090 \cdot o + 6280 \cdot n + 10465 \cdot s$	Boie [6, 7]	1,8%
$HHV_c = 34100 \cdot c + 132300 \cdot h + 68,5 - 1530 \cdot a + - 11940 \cdot (o + n)$	IGT [6, 7]	1,2%
$HHV_c = 32800 \cdot c + 143060 \cdot h - 2370 \cdot n + 9290 \cdot s - 40,11 \cdot h/c \cdot (1 - a) + 346,6$	Grabosky_Bain [12]	1,5%
$HHV_c = 34910 \cdot c + 117830 \cdot h + 10050 \cdot s + 10340 \cdot o - 1510 \cdot n - 2110 \cdot a$	Channiwala_Parikh [6]	1,45%
$HHV_c = 31370 \cdot c + 70090 \cdot h + 3180 \cdot (1 - c - h - a) + - 1367,5$	Sheng_Azevedo_2 [7]	5%
$HHV_c = 35836,8 + 75230 \cdot h^* - 26740 \cdot s^* + - 46540 \cdot o^* + - 38140 \cdot cl^* - 28020 \cdot n^*$	Chang [6]	1,48%

Tabela 6

Korelacje do określenia wartości opałowej LHV_c , w kJ/kg, paliw stałych na podstawie ich składu pierwiastkowego odniesionego do masy suchej

Korelacja	Autor(zy)
$LHV_c = 33900 \cdot c + 121400 \cdot (h - o/8) + 10500 \cdot s - 2500 \cdot w$	Dulong_2 [3]
$LHV_c = 34080 \cdot c + 144450 \cdot h - 12560 \cdot (o - n) - 2500 \cdot (9 \cdot h + w)$	Mahler [3]
$LHV_c = 33900 \cdot c + 10500 \cdot s + 121400 \cdot (h - cl - o/8) - 2500 \cdot w$	Wandrasz et al.[3]
$LHV_c = 33913 \cdot c + 125600 \cdot h - 10886 \cdot (o - s) - 2512 \cdot (9 \cdot h + w)$	Mendeleejev [4]
$LHV_c = 32800 \cdot c + 120040 \cdot (h - o/8) + 9260 \cdot s - 2500 \cdot w$	Dulong_3 [4]

Wydaje się, że oznaczanie składu pierwiastkowego nie jest tanie, choćby ze względu na stosowanie drogich wzorców, drogą aparaturę analityczną i konieczność odpowiednio wysokich kwalifikacji personelu przeprowadzającego analizy elementarne. Z pewnością tańsze i prostsze, ale bardziej czasochłonne, są procedury wyznaczania wilgoci, węgla organicznego, popiołu i części lotnych, albowiem nie wymagają specjalistycznego sprzętu analitycznego. Długoletnie doświadczenie autorów dowodzi jednak, że wartości ciepła spalania bądź wartości opałowej obliczone

na podstawie korelacji odwotujących się do danych przybliżonej analizy technicznej mogą być obciążone większym błędem niż w przypadku korelacji bazujących na danych analizy pierwiastkowej, a to ze względu na jedynie szacunkowy charakter określania zawartości węgla organicznego. Między tymi dwoma rodzajami formuł, jeśli chodzi o dokładność, lokuje się wzory oparte na wynikach pracochłonnej analizy chemicznej substancji palnych, polegającej na oznaczaniu: celulozy, hemicelulozy, ligniny i ekstraktów, która wymaga znacznej ilości sprzętu laboratoryjnego.

Tabela 7

Wartości \overline{HHV}_e i \overline{HHV}_c , w kJ/kg, w odniesieniu do masy suchej substancji palnej

Rodzaj substancji palnej	\overline{HHV}_e	Oszacowanie \overline{HHV}_c na podstawie korelacji:			
		Tillman_1	Tillman_2	Sheng_Azevedo_1	Jenkins_2
Śruta rzepakowa	18356	19731	18367	18392	18547
Odpad mączki ziemniaczanej	14557	17351	15986	16618	17795
Paliwo PAS'r	20974	24243	22879	21755	20469
Paliwo PAS'l	24015	28556	27192	24969	22696
Kompozyt węgla z biomasą	23829	29881	28517	25957	23441
Paliwo Ecomat	20222	18700	17336	17624	17088

Tabela 8

 Względny błąd przypadkowy $\varepsilon_{\overline{HHV}_c}$, %

Rodzaj substancji palnej	Względny błąd przypadkowy korelacji:			
	Tillman_1	Tillman_2	Sheng_Azevedo_1	Jenkins_2
Śruta rzepakowa	7,49	0,06	0,20	1,04
Odpad mączki ziemniaczanej	19,19	9,82	14,16	22,24
Paliwo PAS'r	15,59	9,08	3,72	-2,41
Paliwo PAS'l	18,91	13,23	3,97	-5,49
Kompozyt węgla z biomasą	25,40	19,67	8,93	-1,63
Paliwo Ecomat	-7,52	-14,27	-12,85	-15,50

W tabeli 7 przedstawiono wartości \overline{HHV}_c otrzymane za pomocą najprostszyc korelacji, do których należy zaliczyć dwie formuły Tillmana (tj.: Tillman_1 i Tillman_2) [10] i wzór Shenga-Azevedo (Sheng_Azevedo_1) [7]. Zostały one skonstruowane dla biopaliw przy założeniu, że największy wpływ na \overline{HHV}_c danej substancji palnej wywiera udział gramowy pierwiastka węgla c . Zależnościom tym, tj. $\overline{HHV}_c = \overline{HHV}_c(c)$, nadano postać funkcji liniowych (tab. 5), a współczynniki dobrano na podstawie danych dla biomasy drzewnej (Tillman_1) oraz różnych rodzajów biomasy (Tillman_2 i Sheng_Azevedo_1). Do korelacji tych dołączono jedną z formuł Jenkinsa (Jenkins_2) [6, 7], opartą na danych dla 57 substancji o charakterze biomasy odpadowej. Uwzględnia się w niej, że ciepło spalania zależy nie tylko od udziału gramowego pierwiastka węgla c , ale także i od takich pierwiastków o dużych udziałach gramowych w biomase odpadowej i w paliwach formowanych z odpadów, jak: wodór h i tlen o , a więc: $\overline{HHV}_c = \overline{HHV}_c(c, h, o)$.

Okazuje się (tab. 8), że te proste korelacje, a w szczególności formuły: Sheng_Azevedo_1 i Jenkins_2, dają całkiem dobre przybliżenie \overline{HHV}_c . Z największymi rozbieżnościami między danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń, tj. z największymi względnymi błędami przypadkowymi (tab. 8), ma się do czynienia w przypadku odpadu mączki i paliwa Ecomat. Natomiast rozbieżności są znikome dla śruty rzepakowej, co wydaje się być zrozumiałe.

Tabele 9 i 10 zawierają zaś wartości \overline{HHV}_c pozyskane za pomocą korelacji: Jenkinsa (Jenkins_1) [6], Dulonga (Dulong_1) [6], Demirbasa [11], Dulonga-Berthelota (Dulong_Berthelot) [12] i Boie'a [6, 7]. Formuła Jenkins_1, oparta na skromnej liczbie 19 danych odnośnie do ciepła spalania różnej biomasy, stanowi uogólnienie zależności Jenkins_2, albowiem uwzględnia się w niej dodatkowo udział gramowy pierwiastka siarki s . Natomiast wzór Dulong_1 sformułowano dla węgla kamiennego przy założeniu, że tlen jest całkowicie ($o/8$) związany z wodorem, tj. wodór dostępny

Tabela 9

 Wartości \overline{HHV}_e i \overline{HHV}_c , w kJ/kg, w odniesieniu do masy suchej substancji palnej

Rodzaj substancji palnej	\overline{HHV}_e	Oszacowanie \overline{HHV}_c na podstawie korelacji:				
		Jenkins_1	Dulong_1	Demirbas	Dulong_Berthelot	Boie
Śruta rzepakowa	18356	18234	18948	18509	20270	20455
Odpad mączki ziemniaczanej	14557	16820	15679	16306	18223	17429
Paliwo PAS'r	20974	22357	25292	24878	26116	25576
Paliwo PAS'l	24015	27149	30085	29257	30232	29936
Kompozyt węgla z biomasą	23829	28025	29967	29562	30571	29985
Paliwo Ecomat	20222	17143	14065	14610	16285	16190

Tabela 10

 Względny błąd przypadkowy $\varepsilon_{\overline{HHV}_c}$, %

Rodzaj substancji palnej	Względny błąd przypadkowy korelacji:				
	Jenkins_1	Dulong_1	Demirbas	Dulong_Berthelot	Boie
Śruta rzepakowa	-0,66	3,22	0,83	10,42	11,43
Odpad mączki ziemniaczanej	15,54	7,70	12,01	25,19	19,73
Paliwo PAS'r	6,59	20,59	18,61	24,52	21,94
Paliwo PAS'l	13,05	25,28	21,83	25,89	24,66
Kompozyt węgla z biomasą	17,61	25,76	24,06	28,29	25,84
Paliwo Ecomat	-15,23	-30,45	27,75	-19,47	-19,94

Tabela 11

 Wartości \overline{HHV}_e i \overline{HHV}_c , w kJ/kg, w odniesieniu do masy suchej substancji palnej

Rodzaj substancji palnej	\overline{HHV}_e	Oszacowanie \overline{HHV}_c na podstawie korelacji:				
		IGT	Grabosky_Bain	Channiwala_Parikh	Sheng_Azevedo_2	Chang
Śruta rzepakowa	18356	19406	19319	20054	18814	20632
Odpad mączki ziemniaczanej	14557	17375	17099	17534	17532	17208
Paliwo PAS'r	20974	25018	24067	25065	21301	25714
Paliwo PAS'l	24015	29168	27583	29229	23961	30143
Kompozyt węgla z biomasą	23829	29572	28214	29524	24494	30201
Paliwo Ecomat	20222	15700	17262	16091	16613	16412

Tabela 12

 Względny błąd przypadkowy $\varepsilon_{\overline{HHV}}$, %

Rodzaj substancji palnej	Względny błąd przypadkowy korelacji:				
	IGT	Grabosky_Bain	Channiwala_Parikh	Sheng_Azevedo_2	Chang
Śruta rzepakowa	5,72	5,24	9,25	2,49	12,40
Odpad mączki ziemniaczanej	19,36	17,46	20,45	20,44	18,21
Paliwo PAS'r	19,28	14,75	19,51	1,56	22,60
Paliwo PAS'l	21,46	14,86	21,71	-0,22	25,52
Kompozyt węgla z biomasą	24,10	18,40	23,90	2,79	26,74
Paliwo Ecomat	-22,36	-14,64	-20,43	-17,05	-18,84

Tabela 13

 Wartości \overline{LHV}_e i \overline{LHV}_c , w kJ/kg, w odniesieniu do masy suchej substancji palnej

Rodzaj substancji palnej	\overline{LHV}_e	Oszacowanie \overline{LHV}_c na podstawie korelacji:				
		Dulong_2	Mahler	Wandrasz i in.	Mendelejev	Chang
Śruta rzepakowa	16836	18466	20103	17337	18710	17914
Odpad mączki ziemniaczanej	13108	15413	16702	14791	16047	14938
Paliwo PAS'r	19315	24359	25171	23835	23896	23670
Paliwo PAS'l	23949	28911	29706	28548	28056	28107
Kompozyt węgla z biomasą	22401	28982	29463	28952	28317	28153
Paliwo Ecomat	19152	14206	15455	13452	15064	13729

Tabela 14

 Względny błąd przypadkowy $\varepsilon_{\overline{LHV}}$, %

Rodzaj substancji palnej	Względny błąd przypadkowy korelacji:				
	Dulong_2	Mahler	Wandrasz i in.	Mendelejev	Chang
Śruta rzepakowa	9,68	19,40	2,97	11,13	6,41
Odpad mączki ziemniaczanej	17,58	27,42	12,84	22,42	13,96
Paliwo PAS'r	26,11	30,32	23,40	23,72	22,55
Paliwo PAS'l	20,72	24,04	19,20	17,15	17,36
Kompozyt węgla z biomasą	29,38	31,53	29,24	26,41	25,68
Paliwo Ecomat	-25,83	-19,30	-29,76	-21,36	-28,31

dla spalania wynosi ($h - o/8$). Korelację Demirbasa można zaś traktować – podobnie jak formułę Jenkins_1 – jako rozszerzenie wzoru Jenkins_2, jako że oprócz udziałów gramowych takich pierwiastków, jak: węgiel c , wodór h i tlen o , uwzględnia się w niej udział gramowy pierwiastka azotu n . Analogiczna jest relacja korelacji Dulong_Berthelot do formuły Dulong_1. Natomiast wzór Boie'a był pierwotny przeznaczony do określania ciepła spalania paliw węglowodorowych.

Z tabel 9 i 10 wynika, że – podobnie jak poprzednio – dobre przybliżenie \overline{HHV}_e uzyskuje się tylko dla śruty rzepakowej. Natomiast w przypadku pozostałych materiałów ma się już do czynienia ze znacznymi względnymi błędami przypadkowymi, które na ogół mieszczą się w przedziale od 20 do 30%. Nieco tylko mniejsze rozbieżności daje korelacja Jenkins_1.

Obliczeniowe wartości \overline{HHV}_c , otrzymane na podstawie korelacji: IGT [6, 7], Grabosky_Bain'a [12], Channiwala_Parikh'a [6], Sheng_Azevedo_2 [7] i Changa [6], zamieszczono w tabelach 11 i 12. Ponownie należy odnotować niewielką tylko rozbieżność między danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń w przypadku śruty rzepakowej. Jeśli chodzi o pozostałe materiały, to rozbieżność ta jest znacząca, aczkolwiek współcześnie zaproponowana korelacja Sheng_Azevedo_2 [7], a więc oparta na dużym zbiorze danych wejściowych, przeznaczona dla biomasy odpadowej, zasługuje niewątpliwie na uwagę, jako że daje – w zasadzie – zadziwiająco dobre wyniki. Tylko w przypadku odpadu mączki i paliwa Ecomat rozbieżności stają się znacząco większe. Niezłe wyniki otrzymuje się także za pomocą formuły opracowanej przez Grabosky'ego i Baina [12] na podstawie danych dla biomasy. Natomiast większe rozbieżności dają korelacje: IGT, Channiwala_Parikh'a i Changa. Pierwsza z nich jest dobrze znanym wzorem do obliczania ciepła spalania węgla kamiennego, druga – uniwersalną zależnością, która – wedle jej twórców – może być użyta do oszacowania ciepła spalania wszystkich paliw, a trzecia – opracowana z myślą o odpadach komunalnych.

W tabelach 13 i 14 przytoczono zaś dane odnośnie do wartości opałowej \overline{LHV}_c , które pozyskano za pomocą korelacji: Dulonga_2 [3] i Dulonga_3 [4], Mahlera [3], Wandrasza i in. [3] i Mendelejewa [4]. Wszystkie te formuły charakteryzują się zbliżonymi rozbieżnościami między danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń.

Natomiast tabele 15 i 16 zawierają wartości przeciętnych błędów przypadkowych, które są zwykle stosowane jako miara dokładności przy walidacji tworzonych korelacji. Są to: przeciętny absolutny błąd przypadkowy względny β_a i przeciętny błąd przypadkowy względny β_b .

W tabeli 15 wyróżniono te formuły do szacowania wartości \overline{HHV}_c , dla których zarówno $\beta_a < 10\%$ jak i $\beta_b < 10\%$, a więc korelacje: Sheng_Azevedo_1, Sheng_Azevedo_2 i Jenkins_2. Tylko nieznacznie ustępują im wzory: Tillman_2, Jenkins_1 oraz Grabosky_Bain. Ponadto, dane we wspomnianej tabeli świadczą o tym, że jeśli brać pod uwagę wszystkie badane materiały, to ma się w zasadzie do czynienia z przeszacowaniem wartości ciepła spalania, albowiem $\beta_a > 0$, a $\beta_b < 0$ – tylko w przypadku korelacji Jenkins_2.

Natomiast w tabeli 16 wyróżniono te formuły do szacowania wartości \overline{LHV}_c , dla których zarówno $\beta_a < 20\%$ jak i $\beta_b < 20\%$, a więc korelacje: Wandrasz i in. i Dulong_3. W zasadzie można by do nich dołączyć i korelację Mendelejewa. W przypadku wszystkich wzorów ma miejsce nierówność $\beta_b > 0$, o wyżej wskazanej interpretacji.

Tabela 15

Wartości przeciętnych błędów przypadkowych będących miarą dokładności wybranych korelacji do oszacowania \overline{LHV}

Autor(zy)	Przeciętny absolutny błąd przypadkowy względny β_a , %	Przeciętny błąd przypadkowy względny β_b , %
Tillman_1	15,68	13,18
Tillman_2	11,02	6,27
Sheng_Azevedo_1	7,31	3,03
Jenkins_2	8,05	-0,29
Jenkins_1	11,45	6,15
Dulong_1	18,83	8,68
Demirbas	17,52	17,52
Dulong_Berthelot	22,30	15,81
Boie	20,59	13,94
IGT	18,71	11,26
Grabosky_Bain	14,23	9,35
Channiwala_Parikh	19,21	12,40
Sheng_Azevedo_2	7,43	1,67
Chang	20,72	14,44

Tabela 16

Wartości przeciętnych błędów przypadkowych będących miarą dokładności wybranych korelacji do oszacowania \overline{LHV}

Autor(zy)	Przeciętny absolutny błąd przypadkowy względny β_a , %	Przeciętny błąd przypadkowy względny β_b , %
Dulong_2	21,55	12,94
Mahler	25,34	18,90
Wandrasz i in.	19,57	9,65
Mendelejev	20,37	13,25
Dulong_3	19,05	9,61

Powyższe uwagi wynikają ze stosunkowo niewielkiej liczby danych doświadczalnych, a więc ich znaczenie nie ma charakteru ogólnego. Oznacza to, że jeśli badaniom zostałyby poddane inne substancje palne, to mogłoby się okazać, że najmniejsza rozbieżność między danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń wystąpi w przypadku użycia innych korelacji niż tych, które wyróżniono w tabelach 15 i 16, ale ich wskazanie a priori jest w zasadzie niemożliwe.

Uwagi końcowe

Wyniki pomiarów kalorymetrycznych dowodzą, że badane substancje mogą być paliwami autonomicznymi bądź też współspalonymi z paliwami kopalnymi. Ich wartości opałowe spełniają bowiem warunek kaloryczny, tzn. są na ogół znacznie większe od wartości minimalnej $LHV_{\gamma(min)}$, umożliwiającej stabilne spalanie autotermiczne, czyli bez udziału paliwa dodatkowego.

Jeśli zaś chodzi o wyniki obliczeń, to należy stwierdzić, iż tylko częściowo potwierdziła się opinia, że współcześnie tworzone

korelacje, bazujące na dużej liczbie danych wejściowych, które są m.in. ogólnie dostępne [13, 14], powinny umożliwiać dokładniejsze oszacowanie wartości *HHV* lub *LHV*. W odniesieniu do rozważanych substancji palnych sprawdziły się korelacje Shenga_Azevedo [7], które jednak opracowano z myślą o biomasie odpadowej. Natomiast za pomocą uniwersalnej korelacji Channiwala_Parikh'a [6] otrzymano wyniki znacząco różniące się od danych doświadczalnych. Należy także odnotować, że dobre wyniki można uzyskać przy użyciu stosunkowo prostych formuł opartych na niewielkiej liczbie pomiarów źródłowo. Taką skuteczną formułą okazał się wzór Jenkinsa [6, 7], który oznaczono *Jenkins_2*. Jednak nie oznacza to, że analogicznie będzie w badaniach kalorycznych innych rodzajów paliw odpadowych.

Pewne jest jedynie to, że najdokładniejsze wartości *HHV* można otrzymać na drodze eksperymentalnej, posiłkując się bombą kalorymetryczną, aczkolwiek w przypadku substancji niejednorodnych ma się do czynienia ze znacznymi trudnościami związanymi z przygotowaniem reprezentatywnego materiału badawczego.

Nie znaczy to jednak, że nie będą podejmowane kolejne próby tworzenia specjalizowanych bądź uniwersalnych korelacji, które jednak w przypadku paliw stałych będą tylko empirycznymi formułami obliczeniowymi, a to z wyłożonych powyżej przyczyn.

LITERATURA

- [1] Poskrobko S., Łach J., Król D.: Badanie podstawowych właściwości paliwowych wybranych odpadów przemysłowych i paliw formowanych z odpadów, *Energetyka* 2009, nr 9, s. 631-638

- [2] Poskrobko S., Łach J., Król D.: Investigation of calorific characteristics of some agricultural biosolid fuels, *Polish Journal of Environmental Studies*, złożony do druku
- [3] Wandrasz J.W., Wandrasz A.: Paliwa formowane, Seidel-Przyweck, Warszawa 2006
- [4] Nadziakiewicz J.: Spalanie stałych substancji odpadowych, Gnome, Katowice 2001
- [5] Madejski J.: Termodynamika techniczna, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2000
- [6] Channivala S.A., Parikh P.P.: A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels, *Fuel*, 81, 2002, pp.1051-1063
- [7] Sheng C., Azevedo J.L.T.: Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass and Bioenergy*, 28, 2005, pp.499-507
- [8] Szargut J.: Termodynamika techniczna. Oficyna Wydawnicza Politechniki Śląskiej, Gliwice 2005
- [9] Khan M.Z.A., Abu-Gbarah Z.H.: New approach for estimating energy content of municipal solid waste, *Journal of Environmental Engineering*, 117, 1991, pp.376-380
- [10] Tillman D.A.: Wood as an energy resource, Academic Press, New York 1978
- [11] Demirbas A.: Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, 76, 1997, pp.431-434
- [12] Graboski M., Bain R.: Properties of biomass relevant to gasification in Biomass gasification – principles and technology, ed. by Reed T.B., Noyes Data Corporation, New Jersey 1981, pp.41-69
- [13] ECN Phyllis: the composition of biomass and waste. <http://www.ecn.nl/phyllis/>
- [14] IEA Bioenergy Task 32. Biomass combustion and cofiring. <http://www.ieabcc.nl/>



AMPER[®] 2010

13. - 16. 4. 2010

PVA Letňany Prague

the future right now

18th International Trade Fair of Electrotechnics and Electronics

www.amper.cz

Terinvest Ltd., Trade Management, Americká 459/27, 120 00 Prague 2, Czech Republic, www.terinvest.com

praktičtí veletrhy.com