



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00339

(22) Data de depozit: 07.05.2013

(41) Data publicării cererii:
29.11.2013 BOPI nr. 11/2013

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• LUNGULEASA AUREL, BD. GRIVIȚEI
NR.67, BL.48, SC.B, AP.17, BRAȘOV, BV,
RO;
• DOBREV TATIANA, STR. LEBEDEI
NR. 17, BL. B3, AP. 81, BRAȘOV, BV, RO

(54) **PROCEDEU DE DETERMINARE A PUTERII CALORICE A
BIOMASEI LEMNOASE FOLOSIND BOMBA
CALORIMETRICĂ CU SOFT PROPRIU DE LUCRU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru determinarea puterii calorice a lemnului și a altor materiale lignocelulozice, utilizat pentru combustie. Procedeu conform invenției utilizează bomba calorimetrică cu soft propriu de determinare, și constă în uscarea unei probe lemnoase (1) de testat, într-o etuvă de laborator, aceasta este păstrată într-un excicator, apoi se leagă la un fir (2) de bumbac, se pune într-un creuzet (3) al unei bombe calorimetrice, se leagă la un fir (4) de nichelină de probă, creuzetul (3) se leagă de un capac (6) al bombei calorimetrice prin doi electrozi (7, 8), capacul (6) se continuă cu niște fire electrice (9, 10) de cuplare a bombei calorimetrice, iar prin înfiletarea capacului (6), se cuplează bomba (11), printr-un ștuț (12), la o butelie de oxigen (Bo), apoi se introduce bomba într-un calorimetru (Cu), se cuplează cele două fire electrice (9, 10), se închide capacul calorimetrului (Cu) și se introduce un termostat (T) pentru determinarea temperaturii.

Revendicări: 2
Figuri: 5

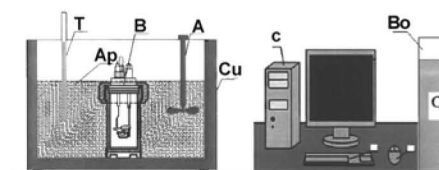


Fig. 1



Inventia se referă la determinarea puterii calorice a lemnului și a altor materiale lignocelulozice (compozite lignocelulozice, peleti, brichete, PAL, PFL, paie, coceni, tulpini etc) utilizand bomba calorimetrica cu soft propriu de determinare. Soft-ul utilizat de către aceasta instalatie trebuie sa ofere posibilitatea de inregistrare a datelor initiale (masa probei, masa firului de nichelina, masa firului de bumbac si alte date de importante de intrare) si rezultatele finale sub forma de putere calorica superioara si putere calorica inferioara.

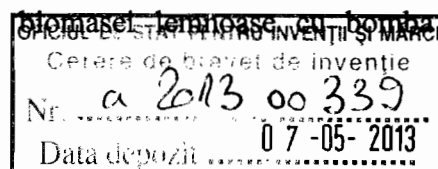
Determinarea puterii calorice pentru lemn si materiale lemnoase sau lignocelulozice este aproape similara cu cea a carbunelui (ca si combustibil solid) si cu putine deosebiri fata de combustibili lichizi (benzina, motorina etc) sau gazosi (gaz metan, GPL, biogaz etc). In general, metoda de determinare a puterii calorice se determina separat pentru combustibili solizi (ASTM D3286-96, DIN 51900-1, Dihoiu 1995) sau lichizi si gazosi. In ultima perioada de timp, toate instalatiile de determinare a puterii calorice se livreaza cu soft propriu de lucru (Equilabo, 2012). Un dezavantaj al materialelor consta in faptul ca standardele pentru determinarea puterii calorice a combustibililor solizi sunt generale, nespecifice lemnului sau biomasei lignocelulozice. De asemenea, procedurile respective tin seama de umiditatea combustibilului solid, in final trebuind sa se faca corectia sau specificatia respectiva. In final nu se specifica modalitatea de validare a rezultatelor, fiind necesare multe testari, calcule statistice sofisticate (media valorilor, deviatia si abaterea medie patratica) si aplicarea a unor teste statistice de validare si confirmare a rezultatelor. Softul diferitelor firme se refera in special la procedeul de lucru al instalatiei si nu ofera date despre pregatirea materialului de testat, sau despre particularitatile de lucru cu diferite materiale.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea de a stabili un procedeu simplu și clar de determinare a puterii calorice a lemnului masiv și a biomasei lemnoase sau lignocelulozice, cu ajutorul bombei calorimetrice, atunci când instalatia posedă soft de lucru propriu. Acest procedeu pune în evidență, conform invenției, tehnica pregătirii materialului lemnos și a instalatiei, metoda de lucru și metoda de exprimare și validare a rezultatului final.

Înainte de a efectua încercarea propriu-zisă, conform invenției, se face etalonarea bombei calorimetrice cu acid benzoic, verificându-se dacă valoarea puterii calorice a acidului benzoic (de obicei 26.463 J/g, sau cu mici diferențe față de această valoare) este aceea cu cea obținută prin determinare (nu se admit valori diferite).

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1, fig.2, fig.3, fig.4, fig.5 care reprezintă:

- Fig.1. Instalatia pentru determinarea puterii calorice a biomasei lemnoase cu bomba calorimetrica cu soft propriu.
- Fig.2. Bomba calorimetrica.
- Fig.3. Diagrama de lucru.
- Fig.4. Diagrama Pre-Control.
- Fig.5. Diagramele Pre-Control reale pentru puterea calorica superioara si inferioara.



Procedeul de determinare a puterii calorice a materialului lemnos se referă, conform invenției, la pregătirea materiei prime și a instalatiei, la determinarea propriu zisă și la obținerea rezultatului final. Pregătirea materialului lemnos în vederea testării, conform invenției, constă în preluarea unei părți de circa 0.6-0.8 grame din materialul întreg, proba cântărită cu o precizie de 0.0002 g. Proba trebuie să fie curată, din lemn tăiat proaspăt, pentru că lemnul vechi nu are toate substanțele volatile, care ar putea influența puterea calorica a acestuia. Această probă se așază într-un creuzet de porțelan și se introduce într-o etuvă de laborator, în vederea uscării, la o temperatură de 103 ± 2 %. Obținerea stării anhidre a materialului lemnos se verifică prin cântăriri succesive, până când diferența între două cântăriri succesive este mai mică decât dublul preciziei de cântărire, sau acoperitor cel puțin 2 ore de păstrare a probei în etuvă. După uscare, probele sunt păstrate în exicator pentru racire și neschimbarea conținutului de umiditate, până la introducerea în bomba calorimetrică. Pregătirea instalatiei în vederea încercării, conform invenției, se referă la verificarea cantității de apă din calorimetrul sau cuva Cu (de așa natură încât să depășească cu 1-2 mm capacul

Jh

bombeii calorimetrice), a agitatorului **A** al apei **Ap** din cuva, a softului calculatorului **C**, a termometrului exterior calorimetrului **T** si a nivelului presiunii gazului in butelia de oxigen **Bo**. Proba de testat **1** se leaga de firul de bumbac **2** si se pune in creuzetul bombeii **3**. Se leaga firul de nichelina spiralat **4** de proba si firul de bumbac, dupa care se pozitioneaza corect capacul de protectie **5**. Creuzetul este legat de capacul bombeii calorimetrice **6** prin doi electrozi **7** si **8**, care se continua cu firele electrice de cuplare a bombeii calorimetrice **9** si **10**. Prin infelitarea capacului bombeii se cupleaza bomba **11** prin stutul **12** la butelia de oxigen **Bo**, introducandu-se 30 atmosfere. Se introduce bomba in calorimetrul instalatiei **Cu**, se cupleaza cele doua fire electrice, se inchide capacul calorimetrului si se introduce termostatul **T** pentru determinarea temperaturii.

Se intra in softul calculatorului, completandu-se tipul de testare (determinare sau etalonare), denumirea probei, masa probei, a firului de nichelina si bumbac, precum si alte date necesare. In continuare, se porneste procesul de determinare a puterii calorice, selectand si activand butonul "start". Din acest moment se incepe testul propriu zis de determinare a puterii calorice. Rezultatul final al arderii biomasei lemnoase se exprimă prin puterea calorică, notiune prin care se înțelege cantitatea de căldura obținută la arderea unității de masă. Pentru materiale combustibile cu continut mare de apa si hidrogen, asa cum este biomasa lemnoasa, se pot distinge două tipuri de puteri calorice, respectiv puterea calorică superioara si puterea calorică inferioara. Puterea calorică superioara se determina direct cu bomba calorimetrica, unde vaporii de apă formati prin arderea hidrogenului din lemn dar si a celui format prin descompunerea apei se condensează în recipientul bombeii, eliberând circa 600 kcal pentru fiecare kilogram de vaporii de apă condensata (asa numita căldura de condensare). Practic puterea calorică superioara nu se poate utiliza în mod practic, pentru că vaporii de apa se evacueaza afara prin cos si numai puterea calorică inferioara rămâne sa fie cea utilizata efectiv. Testul contine trei perioade distincte, respectiv:

- Perioada initială ("fore"), care are drept scop determinarea variatiilor de temperatura a apei din vasul calorimetric, datorita schimbului de căldura cu exteriorul înainte de ardere. În aceasta perioada, de obicei de 5 minute, se afiseaza si se citeste din minut in minut temperatura cu termocupla de precizie. Ultima temperatura din perioada initiala reprezinta de fapt prima temperatura din perioada principala.

- Perioada principala ("main"), incepe prin aprinderea probei si are drept scop determinarea cresterii temperaturii apei din vasul calorimetric, datorită arderii particulei de lemn si emanarii de caldura. Pentru determinarea temperaturii finale se afiseaza valoarea temperaturii din minut în minut. Temperatura finală este data de valoarea maxima a temperaturii, deoarece după scaderea acesteia, înseamna ca vasul calorimetric nu mai primeste caldura de la bomba.

- Perioada finala ("after"), are drept scop determinarea variatiei medii de temperatura a apei din vasul calorimetric, datorită schimbului de căldura cu exteriorul, după ardere. Tot ca în prima etapa, se afiseaza temperatura din minut în minut, timp de 5 minute.

Pe toata perioada testului, softul calculatorului afiseaza diagrama de crestere a temperaturii in timp, cu evidentierea celor trei perioade distincte, asa cum se observa in fig 3. In final se afiseaza toate datele inregistrate, inclusiv valorile puterii calorice superioare si inferioare. De fapt determinarea puterii calorice superioare are loc folosind urmatoarea relatie:

$$Q_s = k \cdot \left(\frac{(t_f - t_i) + q_s - q_b}{m_l} \right) \quad [J/g] \quad (1)$$

unde avem:

k este coeficientul calorimetric 1,4;

t_f – temperatura finala;

t_i – temperatura initiala;

m_l - masa lemnului, in g.

q_s - căldura consumata pentru arderea firului de sârma de nichelina;

q_b – caldura obtinuta prin arderea firului de bumbac, in J.

Puterea calorica inferioara a lemnului se determina pe baza puterii calorice superioare, cu ajutorul următoarei relatii:

$$Q_i = Q_s \cdot 6 \cdot (U + 9 \cdot h) \text{ [J/g]} \quad (2)$$

unde:

Q_s –puterea calorica superioara, in J/g;

U- este umiditatea probei lemnoase, in %;

h - continutul în hidrogen al probei lemnoase, aproximativ 3,6 %.

Rezultatele obtinute in urma determinarii, conform inventiei, respectiv puterea calorica superioara si inferioara, sunt validate numai dupa obtinerea si analiza a trei valori succesive, dupa cum se specifica in metoda Pre-Control cu limite stranse (Juran, 1973). Principiul metodei Pre-Control se bazeaza pe ipoteza celei mai rele conditii care se poate accepta pentru un proces de testare, capabil sa produca piese de buna calitate. Cu alte cuvinte daca toleranta gasita este identica cu cea prescisa de specificatii si daca procesul de testare este bine centrat, orice schimbare intervenita pe fluxul de testare va avea drept consecinta aparitia de defecte.

Dupa realizarea diagramei statistice a distributiei normale, conform inventiei, daca se duc doua linii Pre-Control **PC1** si **PC2**, fiecare la 1/4 din intervalul de toleranta **T** fata de limite extreme **Ls** si **Li**, se poate demonstra prin metodele statistici matematice ca 86 % din piese se gasesc in interiorul liniilor Pre-Control si numai 7+7=14 % in exteriorul acestora, asa cum se observa in fig 4. Cu alte cuvinte, in imprejurari normale, numai 7 % din piese (adica 1 piesa din 14) se vor situa in afata unei linii PC, aceasta deoarece un rezultat nu poate sa fie asezat decat intr-o parte a limitelor PC, respectiv nu se poate gasi simultan in doua parti ale limitelor Pre-Control. Sansa ca doua piese dintr-un sir continuu de piese sa cada in afara limitelor Pre-Control este de $1/14 \times 1/14 = 1/196$ (din proprietatile probabilitatilor), respectiv o data la aproape 200 piese. Asadar, nu ne asteptam sa gasim doua piese dintr-un sir continuu de piese dispuse dincolo de limitele Pre-Control ale diagramei. Pe baza consideratiilor teoretice expuse mai sus, conform inventiei, s-a putut stabili un ansamblu coerent de reguli, care rezuma tehnica de aplicare a metodei Pre-Control la determinarea puterii calorice a biomasei lemnoase:

- se realizeaza diagrama statistica de distributie pe baza literaturii de specialitate, a experientei si valorilor detinute de operatorul cu bomba calorimetrica, sau a unui numar de cel putin 5-8 incercari preliminare, cu evidentierea limitelor extreme de toleranta, **Ls** si **Li**;
- se imparte banda de toleranta, prin trasarea celor doua linii **PC1** si **PC2** la $\frac{1}{4}$ si $\frac{3}{4}$ din intervalul de toleranta **T**;
- se incepe activitatea de testare, respectiv de determinare a puterii calorice superioare/inferioare **Qs/Qi**;
- se obtine prima valoare, iar daca aceasta valoare se afla in afara limitelor specificatiei, se verifica instalatia si se regleaza procesul de testare; daca aceasta valoare se afla in limitele specificate, dar in afara unei linii PC, se face o noua determinare;
- daca a doua piesa se afla in afara aceleasi linii PC, se corecteaza procesul de testare prin centrarea tolerantelor, reglarea instalatiei etc;
- daca a doua valoare se afla in interiorul limitelor PC, procesul se desfasoara in continuare, intervenindu-se pentru corectii numai in cazul in care doua valori din trei se afla in afara unei linii PC determinate;
- daca din doua valori succesive, una se afla in afara unei linii PC, iar urmatoarea valoare in afara celeilalte linii PC, atunci trebuie sa se procedeze imediat la reducerea intervalului de toleranta prin metode statistice.

Metoda Pre-Control evidentiaza schimbarile care au loc in tendinta si variatia unui proces operational de testare pe baza verificarii a unui numar maxim de trei piese. Acest procedeu este in masura sa garanteze un procent de defecte mic, daca corectiile se efectueaza ori de cate ori este nevoie.

Avantajele folosirii procedurii de determinare a puterii calorice a lemnului si a altor produse lemnoase si lignocelulozice, conform inventiei, sunt urmatoarele:

- determinarea puterii calorice a lemnului masiv si biomasei lemnoase, dar si altor materiale solide (precum paie, radacini, mase plastice) si lichide (benzina, motorina, kerosen etc);
- rezultatul obtinut este pentru material absolut uscat, de aceea nu mai este nevoie sa se calculeze diferenta de putere calorica de la umiditatea reala a probei la cea absolut uscata;
- oferirea timpului de ardere a probei ajuta operatorul-analist sa gaseasca cea mai buna utilizare a materialului lemnos solid, respectiv pentru energie calorica menajer-casnica sau industrial pentru energie electrica sau caldura;
- existenta softului de lucru usureaza calculele laborioase si mareste precizia si rapiditatea calculelor;
- validarea rezultatelor cu ajutorul metodei Pre-Control.

Se porneste de la o cantitate de circa 2 kg de coaja de molid (*Picea abies*). Dintr-o bucata compacta se taie cu o dalta bine ascutita o portie mica de circa 0,6-0,8 grame, se aseaza pe un creuzet din portelan si se introduce in etuva de laborator, la o temperatura de 103 ± 2 %, in vederea aducerii in stare anhidra prin uscare. Se recomanda utilizarea unei termo-balante electronice, care afiseaza si inregistreaza masa initiala a probei, momentul atingerii starii anhidre, masa probei absolut uscate si umiditatea probei. Se obtine masa in stare anhidra de 0,6729 grame. Se introduce proba de coaja intr-un exicator, pana in momentul introducerii in bomba calorimetrica, in vederea arderii explozive. In continuare se pregateste instalatia pentru testare, prin verificarea nivelului apei in cuva calorimetrica **Cu**, de asa natura incat nivelul apei sa depaseasca putin (1-2 mm) capacul bombei **B**; se mai verifica softul calculatorului **C**, termocupla **T** de mare precizie (4 zecimale) pentru masurarea si inregistrarea temperaturii, functionalitatea agitatorului apei **A** si nivelul presiunii gazului in butelia de oxigen **Bo**. Proba de testat **1** se leaga de firul de bumbac **2** si se pune in creuzetul bombei **3**. Se leaga firul de nichelina spiralat **4** de proba si firul de bumbac, dupa care se pozitioneaza corect capacul de protectie **5**. Creuzetul este legat de capacul bombei calorimetrice **6** prin doi electrozi **7** si **8**, care se continua cu firele electrice de cuplare a bombei calorimetrice **9** si **10**. Prin infilitarea capacului bombei se cupleaza bomba **11** prin stutul **12** la butelia de oxigen **Bo**, introducandu-se 30 atmosfere. Se introduce bomba in calorimetrul instalatiei **Cu**, se cupleaza cele doua fire electrice, se inchide capacul calorimetrului si se introduce termostatul **T** pentru determinarea temperaturii.

Pentru pornirea instalatiei si inceperea testului se porneste calculatorul, se intra in softul de lucru, specificandu-se in casutele corespunzatoare toate datele de intrare, anume: tipul de testare (determinare), denumirea probei (coaja de molid), masa probei (0,6729 g), masa firului de nichelina (0,0023), masa firului de bumbac (0,0012). Pornirea propriu zisa a instalatiei are loc in momentul activarii butonului "start". Din acest moment, diagrama cresterii temperaturii in timp este evidentiata permanent pe cele trei perioade (initiala, principala si finala), asa cum se observa in fig 3. Dupa terminarea testului, apare un mesaj corespunzator si se dau datele corespunzatoare diagramei pentru principalii timpi, dar si cele doua valori finale ale puterii calorice superioare si inferioare, $Q_i = 24\ 921$ J/g si $Q_s = 25\ 333$ J/g.

Analiza valorilor si validarea acestora porneste de la alte date ale operatorului, in urma carora s-a gasit valoarea maxima si minima a puterii calorice superioare si inferioare respectiv:

$$24\ 640 \leq Q_i \leq 26\ 560$$

$$24.180 \leq Q_s \leq 26.220$$

Se observa ca cele doua valori obtinute in urma testarii, respectiv puterea calorica superioara si inferioara, se incadreaza in limitele extreme gasite de operator. Se determina toleranta pentru fiecare putere calorica, respectiv: $T_i = 1920$ si $T_s = 2040$ si liniile Pre-Control corespunzatoare, asa cum se observa in fig 5. Se observa ca ambele valori se incadreaza in interiorul limitelor Pre-Control.

R

Se efectueaza un nou test, conform metodicii de mai sus, obtinandu-se valorile $Q_i=25\ 113\ \text{J/g}$ si $Q_s=25\ 651\ \text{J/g}$. Aceste valori se compara mai intai cu limitele Pre-Control corespunzatoare si se observa ca se incadreaza. Conform metodologiei Pre-Control (doua randuri de valori succesive se incadreaza in limitele Pre-Control), aceste doua seturi de valori ale puterii calorice sunt validate, valoarea finala fiind media aritmetica a acestora, respectiv:

$Q_i=25\ 017\ \text{J/g}$

$Q_s=25\ 492\ \text{J/g}$.

F

F

REVENDICĂRI

1. Procedeu de lucru pentru determinarea puterii calorice a lemnului si biomasei lemnoase/ lignocelulozice folosind bomba calorimetrica cu soft propriu, **caracterizat prin ceea că**, proba lemnoasa de testat (1) este uscată în etuva de laborator la temperature de 103 ± 2 °C, este pastrata în exicator, se leaga de firul de bumbac (2), se pune in creuzetul bombei (3), se leaga firul de nichelina (4) de proba. Creuzetul este legat de capacul bombei calorimetrice (6) prin doi electrozi (7) si (8), care se continua cu firele electrice de cuplare a bombei calorimetrice (9) si (10). Prin infelitarea capacului bombei se cupleaza bomba (11) prin stutul (12) la butelia de oxigen (Bo), introducandu-se 30 atmosfere. Se introduce bomba in calorimetrul instalatiei (Cu), se cupleaza cele doua fire electrice, se inchide capacul calorimetrului si se introduce termostatul (T) pentru determinarea temperaturii.
2. Procedeu de validare a rezultatelor, **caracterizat prin ceea că**, potrivit revendicarii 1, folosind metoda Pre-Control, prin testarea a 2-3 probe; se incepe cu realizarea diagramei statistice de distributie cu evidentierea limitelor extreme de toleranta, L_s si L_i , apoi se imparte banda de toleranta, prin trasarea celor doua linii PC1 si PC2 la $\frac{1}{4}$ si $\frac{3}{4}$ din intervalul de toleranta T, se incepe activitatea de testare, respectiv de determinare a puterii calorice superioare/inferioare Q_s/Q_i ; se obtine prima valoare, iar daca aceasta valoare se afla in afara limitelor specificatiei, se verifica instalatia si se regleaza procesul de testare; daca aceasta valoare se afla in limitele specificate, dar in afara unei linii PC, se face o noua determinare, valorile fiind valide daca doua valori succesive se incadreaza intre limitele Pre-Control.

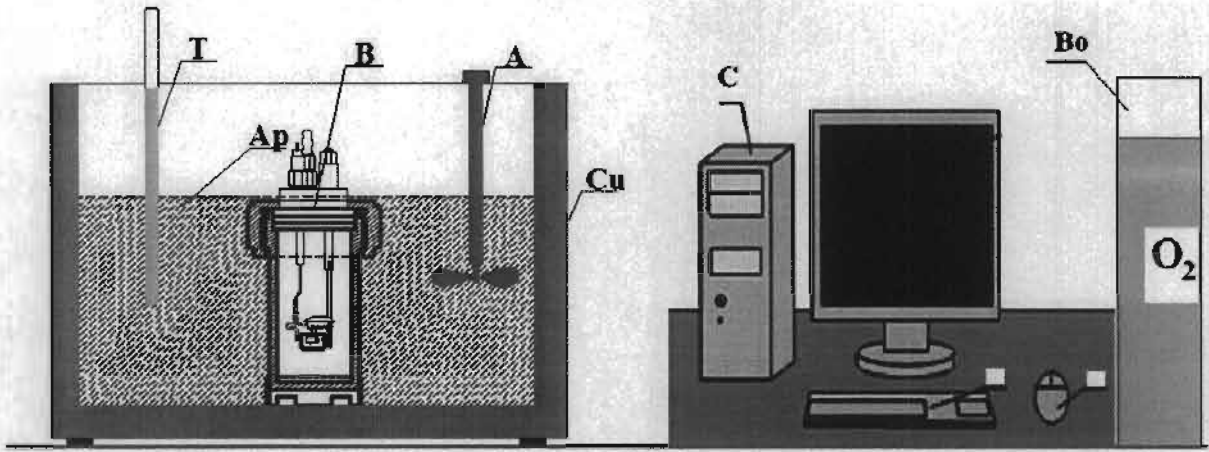


Fig 1.

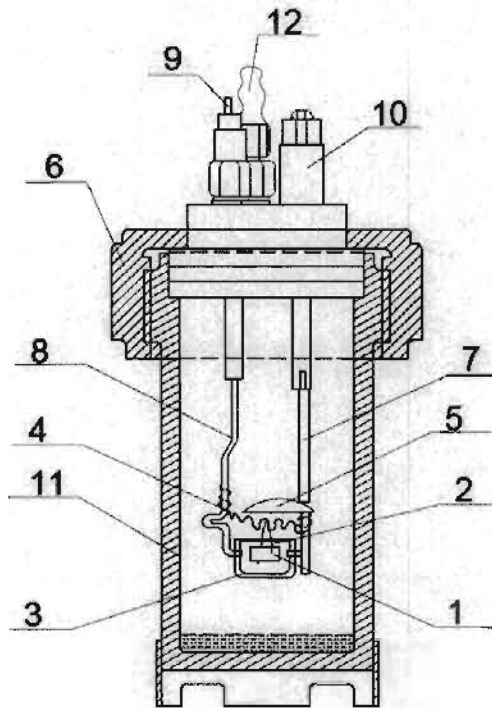


Fig. 2

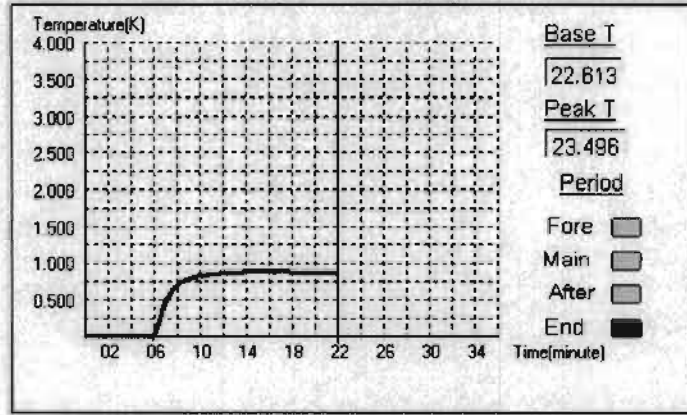


Fig. 3

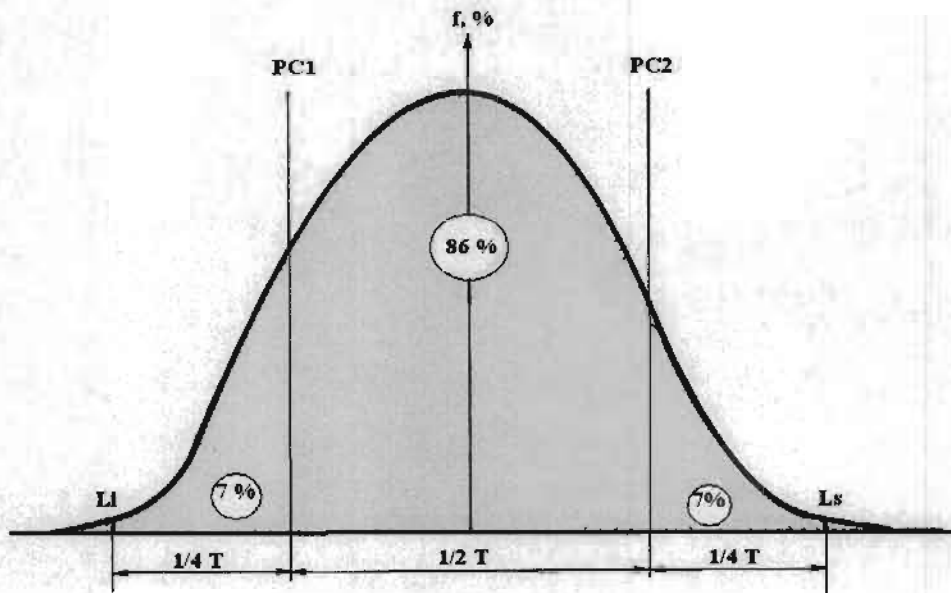


Fig 4.

[Handwritten signatures]

M

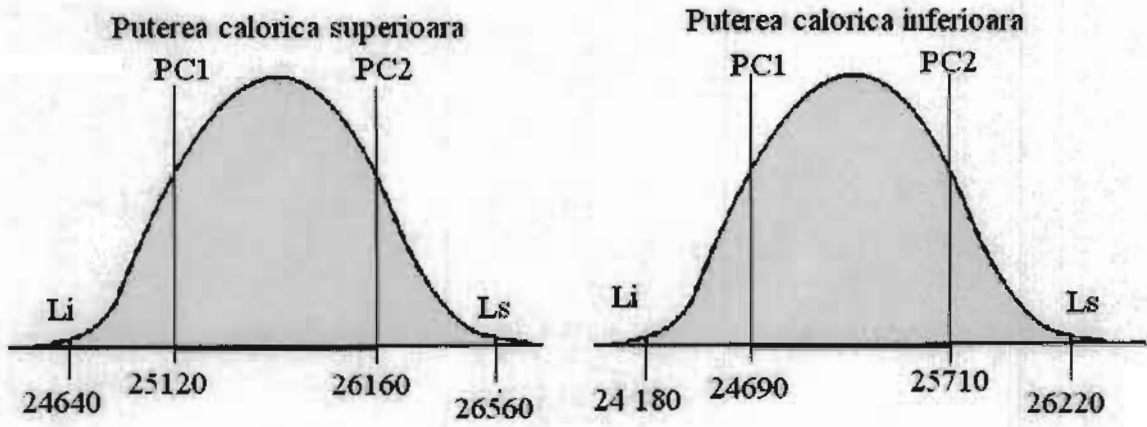


Fig. 5.

[Handwritten signatures]