

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В ТВЕРДОМ БИОТОПЛИВЕ

В настоящее время широко используется в топливных целях биомасса, к которой согласно ЭкоНиП 17.01.06-001 относятся: щепа топливная, отходы лесозаготовок и деревообработки, побочные продукты лесной и деревообрабатывающей промышленности, отходы сельскохозяйственной деятельности и прочие виды природного топлива, побочные продукты сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности, биотопливо, древесный уголь, древесные гранулы, пеллеты, брикеты, сульфатные и сульфитные щелока целлюлозно-бумажной промышленности.

В Республике Беларусь для обеспечения экологической безопасности при сжигании биомассы в котельном оборудовании различной номинальной мощности, установлены нормы выбросов по азотсодержащим соединениям в виде оксидов азота, что требует определения общей доли элементарного азота в исходной биомассе. Наиболее экспортоориентированным видом биомассы, в связи с ее высокой плотностью и транспортной прочностью, являются древесные гранулы (пеллеты) и брикеты.

Однако, четких рекомендаций по выбору методики для определения содержания азота в древесных гранулах (пеллетах) и брикетах нет. Действующий в ЕАЭС ГОСТ 32985-2014 [1], опирающийся на европейские нормы EN 15104:2011 [2], не содержит ссылочных стандартов на методики определения содержания азота, а дает лишь общие рекомендации к ним. В ГОСТ 32985-2014 отмечено, что при определении азота используемые химические реагенты должны быть сухими и иметь высокую степень чистоты ($> 99,9\%$), а также обладать стабильностью по химическому составу и свойствам. Отмечается также, что должны применяться средства измерения, зарегистрированные в Государственных реестрах средств измерений, допущенных к применению в стране, а также оборудование с установленными метрологическими характеристиками.

Определение содержания атомарного азота в твердом биотопливе в виде древесных гранул определяли по ГОСТ 13496.4–2019 [3], в связи с тем, что материал характеризуется растительным происхождением, что прописано в области применения данной стандартной мето-

дики. Навеску 2,0–2,1 г исследуемого воздушно-сухого материала взвешивали в маленькой пробирке (0,5×3 см), которую затем вставляли в резиновую трубку соответствующего диаметра и переносили в колбу Кьельдаля, вводя пробирку почти до основания перевернутой вверх дном колбы, затем ее резко переворачивали для достижения максимального перемещения массы образца в систему. По разности масс пробирки с навеской и пустой пробирки, после ее переноса в колбу Кьельдаля, определяли массу навески биотоплива для анализа:

$$m_n = m_1 - m_{пр}, \quad (1)$$

где m_n – масса навески, г; m_1 – масса пробирки с навеской, г; $m_{пр}$ – масса пробирки, г.

В колбу Кьельдаля добавляли две таблетки смешанного катализатора InKjel (состав таблетки: 5 г K_2SO_4 ; 0,15 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,15 г TiO_2) и приливали цилиндром 15 мл минерализатора в виде концентрированной H_2SO_4 . Перемешивали содержимое колбы и помещали ее в гнездо штатива установки InKjel 625 в вытяжном шкафу. Колбу постепенно нагревали, регулируя прогрев в целях контроля пенообразования на начальном этапе процесса мокрого озоления. После прекращения вспенивания, нагрев вели до слабого непрерывного кипения высокотемпературной реакционной смеси.

Кипятили содержимое колбы Кьельдаля до исчезновения черной массы на ее стенке и приобретения смесью светло-голубого цвета, свидетельствующего о полном протекании процесса мокрого озоления. Проводили четыре параллельных измерения и один контрольный опыт, отличающийся отсутствием биотоплива в процессе мокрого озоления.

Для отгонки образовавшегося аммиака остывшую колбу с закристаллизованным минерализатором помещали в дистиллятор InKjel M. Дистиллятором автоматически дозировался избыток раствора NaOH концентрацией 33%_{масс.}. Отгоняемый острым паром аммиак собирали в коническую колбу объемом 250 мл с предварительно помещенными в нее 50 мл раствора борной кислоты концентрацией 4%_{масс.} и 5 каплями индикатора Таширо. Образовавшуюся при отгонке соль титровали 0,1 н раствором серной кислоты.

Расчет содержания атомарного азота в пересчете на абсолютно сухую массу $w_{N(i)}$ проводили по формуле:

$$w_{N(i)} = \frac{0,0014 \cdot (V_i - V_0) \cdot K}{m_n \cdot K_{сух.}} \quad (2)$$

где V_i – объем титранта, пошедший на титрование испытуемого i -го

образца, мл; V_0 – объем титранта, пошедший на титрование холостого образца, мл; $K = 1$ – поправка к титру (раствор фиксанала), $K_{\text{сух.}}$ – коэффициент сухости образца.

Для определения коэффициента сухости использовали рекомендации ГОСТ 24816–81 [4]. При определении влажности образцов по методу высушивания до постоянной массы рассчитали усредненный коэффициент сухости $K_{\text{сух.}} = 0,945$.

За результат принимали среднее арифметическое всех измерений.

Данный результат может быть применен для расчета содержания азотсодержащих соединений (при условии, что состав этих соединений известен) по формуле:

$$W = K_c \cdot w_{N(\text{ср.})}, \quad (3)$$

где K_c – коэффициент пересчета содержания азота на азотсодержащие соединения.

Метод был опробован на типичных образцах древесных гранул, в результате испытания которых среднее содержание атомарного азота в пересчете на абсолютно сухую массу $w_{N(i)}$ составило более 0,1 %. Это обусловило необходимость оценки приемлемости и повторяемости, которую проводили в соответствии с ГОСТ ИСО 5725.6–2003 [5].

Установлено, что расширенная неопределенность составила менее 3%, что позволяет рекомендовать ГОСТ 13496.4–2019 [3] для определения атомарного азота в древесных гранулах различных марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 32985-2014 Биотопливо твердое. Определение углерода, водорода и азота инструментальными методами. Стандартиформ. М. – 2014. 12 с.
2. EN 15104:2011 Solid biofuels - Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods. European committee for standardization. Brusel. – 2011. 13 p. [English]
3. ГОСТ 13496.4–2019 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина (с Поправками). Стандартиформ. М. – 2019. 23 с.
4. ГОСТ 24816–81 Материалы строительные. Метод определения сорбционной влажности. Изд-во стандартов. М. – 1981. 4 с.
5. ГОСТ ИСО 5725.6–2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. Стандартиформ. М. – 2003. 48 с.