Katedra Technologii Chemicznej

Wydział Chemii UMCS

Ćw. 3

Wyznaczanie ciepła spalania paliw stałych i ciekłych

Lublin 2023

1. Wstęp (z rozdziału 5.2 opracowania „Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne", pod redakcją A. Machockiego, Wydawnictwo UMCS, Lublin 2002)

5.2.1. Paliwa

Podział paliw

Głównym źródłem energii cieplnej dla wielu procesów technicznych są paliwa. Pod pojęciem paliwa tradycyjnie rozumiemy masowo występujące w przyrodzie lub otrzymywane sztucznie substancje, składające się głównie z węgla i wodoru, stosowane do otrzymywania energii cieplnej przez spalanie. Powstałe ciepło zużywane jest bądź to do bezpośredniego prowadzenia operacji i procesów jednostkowych oraz wykorzystywania w celach komunalnych, bądź też przekształca się je na inne rodzaje energii, na przykład, mechaniczną czy elektryczną.

W związku z rozwojem nowych gałęzi techniki, termin paliwo zaczął być stosowany w bardziej szerokim sensie i rozprzestrzenił się na wszystkie materiały będące źródłem energii, na przykład, paliwo atomowe, paliwo metaliczne czy paliwo rakietowe. Dla tych paliw specjalnych, specyficzny charakter paliwa ujęty został w jego nazwie.

W ostatnim czasie do paliw zaliczono również grupy substancji powstających w wyniku przetwarzania odpadów zawierających części organiczne, to jest: odpadów komunalnych, osadów ściekowych, gnojowicy. Nazywane są one paliwami odpadowymi albo alternatywnymi. Do tej grupy paliw należy biogaz oraz paliwa stałe wytwarzane ze zbrykietowanych części palnych odpadów komunalnych. Wykorzystanie tego typu paliw jest związane z podejmowaniem w ostatnim czasie działań zmierzających do odzysku energii znajdującej się w odpadach.

Wszystkie paliwa naturalne mogą być wyjściowym źródłem surowcowym do otrzymywania paliw sztucznych. W wyniku ich przerobu otrzymuje się paliwa o pożądanym stanie skupienia i różnych właściwościach potrzebnych dla konkretnych celów.

Znaczenie gospodarcze paliw jest tym większe, że poza rolą źródła energii, stanowią one ogromnie ważny surowiec w przemyśle chemicznym.

Według stanu skupienia paliwa dzielimy na stałe, ciekłe i gazowe, a według ich pochodzenia na naturalne i sztuczne. Poniżej zamieszczony jest wykaz najważniejszych paliw.

PALIWA NATURALNE

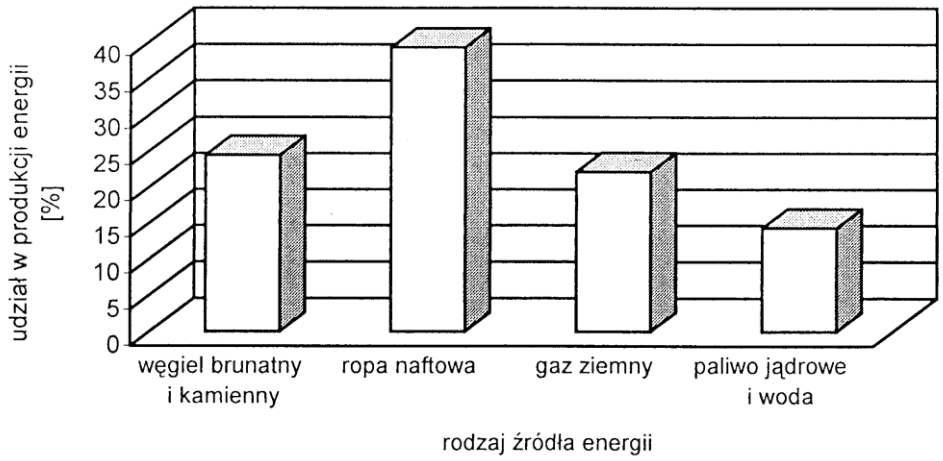
stałe – węgiel kamienny i brunatny, antracyt, drewno, torf,
ciekłe – ropa naftowa,
gazowe – gaz ziemny.

PALIWA SZTUCZNE

stałe – koks, półkoks, brykiety węglowe, węgiel drzewny,
ciekłe – produkty destylacji ropy naftowej: benzyna, nafta, olej gazowy, mazut, smoła z węgla kamiennego i brunatnego, benzyny syntetyczne, alkohole,
gazowe – gaz koksowniczy, gaz wielkopiecowy, biogaz, gaz kopalniany, gaz ze zgazowania paliw stałych lub pozostałości z przerobu ropy naftowej.

Struktura wykorzystania różnych źródeł energii – paliw do produkcji energii na świecie i w Polsce

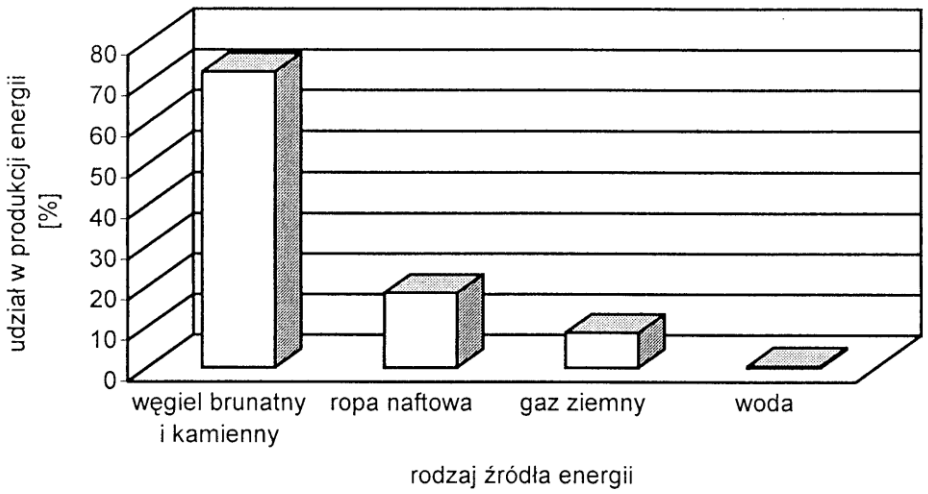
Wykorzystanie różnego rodzaju paliw do produkcji energii jest bardzo zróżnicowane i zależne między innymi od rejonu świata i stopnia uprzemysłowienia danego kraju. Faktem jest, że kraje rozwinięte zamieszkałe przez około 30 % ludności świata zużywają około 70 % paliw. Natomiast kraje rozwijające się, w których mieszka 70 % ludności naszego globu, zużywają tylko 30 % paliw. Energia otrzymywana jest z różnych nośników energii, a uzależnione jest to między innymi od dostępu danego państwa do określonych zasobów paliwa czy dysponowaniem określonego rodzaju technologii. Wykres 5.2.1. przedstawia udział różnych nośników energii w jej produkcji na świecie.



Wykres 5.2.1. Struktura wykorzystania różnych źródeł energii do produkcji energii na świecie (dane z roku 2000)

W skali świata, do produkcji energii korzysta się w największym stopniu z ropy naftowej, następnie z węgla i gazu ziemnego. Udział w tej produkcji paliwa jądrowego i źródeł odnawialnych, głównie wody, dochodzi do 15 %.

Struktura produkcji energii w Polsce została przedstawiona na wykresie 5.2.2. Wyraźnie widać, że polska gospodarka oparta jest głównie na paliwach stałych, a podstawowym nośnikiem energii jest węgiel kamienny i brunatny – ich udział w produkcji energii jest



Wykres 5.2.2. Struktura wykorzystania różnych źródeł energii do produkcji energii w Polsce (dane z roku 2000)

większy niż 70 %. Na drugim miejscu sklasyfikowano ropę naftową. Udział gazu ziemnego wśród wykorzystywanych źródeł energii jest w Polsce mniejszy niż 10 %. Do roku 2020 prognozowany jest jednak trzykrotny wzrost zapotrzebowania na gaz ziemny dla pozyskiwania energii, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości spalanego węgla o około 25 %.

5.2.2. Rodzaje paliw gazowych

Do paliw gazowych wykorzystywanych obecnie w przemyśle zalicza się zarówno gazy naturalne, jak i wytworzone sztucznie, takie jak gaz ziemny, kopalniany, wielkopiecowy, koksowniczy, biogaz. Składnikami palnymi paliw gazowych są metan i inne gazowe węglowodory, tlenek węgla, wodór. Spośród niepalnych składników najczęściej obecne są w nich ditlenek węgla, azot oraz para wodna.

Gaz ziemny jest naturalnym, kopalnym, wysoko kalorycznym paliwem gazowym. Jego głównym składnikiem jest metan (70–98 %). Biorąc pod uwagę zawartość wyższych węglowodorów spotyka się dwie odmiany gazu ziemnego. Pierwsza z nich – sucha zawiera około 2 % tych węglowodorów, a mokra – do 50 %. Gaz ziemny suchy spalany w mieszaninie z powietrzem charakteryzuje się płomieniem mało świecącym, a gaz mokry intensywnie świecącym. W zależności od złoża, wartość opałowa gazu ziemnego znacznie się różni i może wynosić od 23,5 do 40 MJ/m^3. W wielu opracowaniach stwierdza się, że przynajmniej przez 70 lat światowe zapotrzebowanie na gaz ziemny może być zaspokajane z już udokumentowanych złóż. Z innych prognoz wynika, że w najbliższych latach okres wystarczalności światowych zasobów gazu ziemnego może wzrosnąć do ponad 100 lat. Ocenia się także, że ogromne ilości metanu znajdują się w hydratach metanu (ciało stałe), zalegających na głębokości 400–500 m na dnie mórz i oceanów u wybrzeży kontynentów oraz na lądzie pod wieczną zmarzliną. Jednak obecnie brak technicznych rozwiązań dla ich przemysłowej eksploatacji. Największe wydobycie gazu jest w krajach WNP, Europy Środkowej i Wschodniej – 39 % światowego wydobycia oraz w Stanach Zjednoczonych – 22,7 %. W Polsce udokumentowane zasoby gazu ziemnego wynoszą 146 mld m^3, ale z szacunków wynika, że są one dużo większe i określa się je na około 630 mld m^3.

W porównaniu z innymi paliwami gaz ziemny ma wiele zalet powodujących, że zwiększa się jego wykorzystanie energetyczne. Do tych korzystnych cech należy zaliczyć:
- łatwość wstępnego oczyszczania (szczególnie w porównaniu z węglem),
- brak emisji popiołów oraz innych zanieczyszczeń przy jego spalaniu,
- dwukrotnie mniejsza ilość CO_2 powstającego przy spalaniu w porównaniu do węgla kamiennego, w odniesieniu do tego samego efektu cieplnego,
- możliwość katalitycznego spalania w temperaturach, w których nie powstają tlenki azotu,
- uzyskiwanie większych sprawności cieplnych urządzeń,
- łatwość i bezpieczeństwo przy obsłudze urządzeń opalanych gazem,
- brak potrzeby magazynowania u bezpośredniego użytkownika.

Gaz kopalniany jest jedną z odmian gazu ziemnego – towarzyszy pokładom węgla kamiennego i pozyskuje się go jako produkt uboczny przy wydobyciu węgla kamiennego. Jest mieszaniną metanu i powietrza, a jego wartość opałowa wynosi około 23 MJ/m^3. W stanie sprężonym do około 0,8 MPa wykorzystywany jest jako paliwo, zamiast gazu ziemnego lub koksowniczego.

Gaz wielkopiecowy powstaje podczas wytapiania surówki w wielkim piecu. W jego skład wchodzi duża ilość gazów niepalnych, wskutek czego wartość opałowa tego paliwa jest niska i waha się w granicach 3,9 do 4,7 MJ/m^3. Gaz ten jest używany do opalania kotłów parowych i sporządzania mieszanek gazowych. W mieszaninie z powietrzem pali się płomieniem słabo świecącym.

Gaz koksowniczy powstaje w wyniku suchej destylacji węgla kamiennego w bateriach koksowniczych. Głównymi składnikami gazu koksowniczego są wodór (około 50 %), metan (około 30 %) i tlenek węgla (około 7 %). Wartość opałowa gazu koksowniczego jest dość duża i średnio wynosi 18 MJ/m^3 (15,8–20 MJ/m^3). Gaz ten jest paliwem przemysłowym nadającym się do dalekiego transportu i stosowanym do opalania pieców.

Biogaz jest paliwem sztucznym, otrzymywanym w wyniku procesów biochemicznych zachodzących w materii organicznej w warunkach beztlenowych (fermentacja metanowa). Substancje organiczne są składnikiem między innymi takich odpadów, jak odpady komunalne czy osady pościekowe. W wyniku fermentacji metanowej, substancje te (węglowodory, białka, tłuszcze) pod wpływem mikroorganizmów rozkładają się do metanu, ditlenku węgla i wody. Technologie wytwarzania biogazu najczęściej wykorzystywane są do przetwarzania osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków. Liczba tego typu instalacji działających w Europie wynosi około 800, zaś w Polsce znajduje się ich około 50. Na składowiskach odpadów komunalnych są także budowane instalacje do pozyskiwania powstającego samoistnie biogazu. Przykładem tego są składowiska odpadów w Bydgoszczy, Grudziądzu oraz Poznaniu. W warunkach polskich, wartość opałowa biogazu otrzymywanego z osadów pościekowych wynosi około 16–18 MJ/m^3, a z odpadów komunalnych waha się od 7 do 18 MJ/m^3. Tak szeroki zakres wartości opałowej związany jest nie tylko z różnym składem odpadów komunalnych, ale również z warunkami panującymi wewnątrz składowiska (temperatura, pH, zawartość wody).

5.2.3. Wartość opałowa i ciepło spalania oraz sposoby ich wyznaczania

Jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących paliwa przemysłowe, pod względem ich przydatności ekonomicznej i technologicznej, jest ilość ciepła, jaką uzyskuje się przy ich spalaniu. Ciepło uzyskiwane podczas spalania paliwa zależy nie tylko od rodzaju paliwa, ale także od warunków, w jakich odbywa się reakcja spalania (ciśnienie, temperatura). W przypadku gdy jednym z produktów spalania jest para wodna o temperaturze 100°C, to ilość uzyskanego ciepła będzie mniejsza niż wówczas, gdy produktem spalania jest woda w stanie ciekłym o tej samej temperaturze. Wynika z tego, że dla oceny jakości różnych paliw należy stosować takie same (lub prawie takie same) warunki ich spalania.

Ciepłem spalania (Q_{sp}) zwanym dawniej górną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, która powstaje przy zupełnym spaleniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, w warunkach, w których produkty spalania oziębiają się do temperatury substratów a powstała woda występuje w stanie skroplonym.

Wartością opałową (Q_{op}) zwaną dawniej dolną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, którą uzyskuje się przy zupełnym spaleniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, gdy woda w gazach spalinowych ochłodzonych do temperatury substratów pozostaje w postaci pary wodnej.

W praktyce większe znaczenie ma wartość opałowa, określa ona bowiem tę ilość ciepła powstającego przy spalaniu danego paliwa, która może być użytecznie wykorzystana. Wartości opałowe różnych rodzajów paliw zostały przedstawione w tabeli 5.2.1.

Jednostkami ciepła spalania i wartości opałowej gazu są: MJ/kg, MJ/m^3 (układ SI), oraz często jeszcze spotykane, chociaż już nielegalne, kcal/m^3.

Ciepło spalania i wartość opałową można wyznaczyć na drodze pośredniej – na podstawie analizy paliwa lub bezpośrednio – przez pomiar kalorymetryczny.

W przypadku paliw gazowych, ciepło spalania (Q_{sp}) można wyliczyć jako sumę iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości ciepła spalania tych składników, korzystając ze wzoru 5.2.1.

Tabela 5.2.1. Wartość opałowa różnych rodzajów paliw

Paliwo	Wartość opałowa [MJ/kg]
Węgiel kamienny	19-32,7
Węgiel brunatny	6,7-16
Torf (podsuszony)	10-16
Drewno (podsuszone)	12,5-15,5
Koks	28-30
Ropa naftowa	44
Mazut	38,5-40
Olej opałowy	40

$$Q_{sp} = \sum_{i=1}^{n} Q_{oi} \cdot C_i \tag{5.2.1}$$

gdzie: Q_{oi} – ciepło spalania składnika i w paliwie gazowym [MJ/m^3],
C_i – zawartość składnika i w paliwie gazowym [części objętościowe].

Wartością opałową (Q_{op}) paliwa gazowego jest suma iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości opałowej tych składników. Oblicza się ją z następującego wzoru:

$$Q_{op} = \sum_{i=1}^{n} Q_i \cdot C_i \tag{5.2.2}$$

gdzie: Q_i – wartość opałowa składnika i w paliwie gazowym [MJ/m^3],
C_i – zawartość składnika i w paliwie gazowym [części objętościowe].

Przy obliczaniu Q_{sp} i Q_{op} korzysta się z danych liczbowych wartości opałowej i ciepła spalania różnych składników gazu, zawartych w tabeli 5.2.2.

Tabela 5.2.2. Ciepło spalania i wartość opałowa różnych składników paliw gazowych w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 0,1 MPa

Składnik paliwa gazowego	Ciepło spalania [MJ/m^3]	Wartość opałowa [MJ/m^3]
Metan	39,82	35,88
Etan	70,31	64,36
Propan	101,21	93,18
n-butan	133,80	123,57
i-butan	132,96	122,78
Pentany	169,27	156,63
Heksany	187,40	173,17
Heptany	216,88	200,55
Oktany	246,18	227,76
Nonany	276,33	256,23
Benzen	162,15	155,67
Toluen	176,26	168,18
Wodór	12,75	10,79
Tlenek węgla	12,64	12,64
Siarkowodór	25,35	23,37

Często w praktyce, w przypadku niektórych paliw gazowych, ich wartość opałową (Q_{op}) można obliczyć z następującego wzoru:

$$Q_{op} = 127 \cdot CO + 108 \cdot H_2 + 360 \cdot CH_4 + 598 \cdot C_2H_4 + 147 \cdot H_2S \quad [\mathrm{kJ/m^3}] \qquad (5.2.3)$$

gdzie: CO, H_2, CH_4, C_2H_4, H_2S wyrażają zawartości wymienionych składników w paliwie gazowym, w % objętościowych.

2. Pomiar ciepła spalania metodą kalorymetryczną

Pomiar polega na całkowitym spaleniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w zamkniętym naczyniu nazywanym **bombą kalorymetryczną**, która zanurzona jest w wodzie i na pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Bomba wraz z wodą znajdują się w izolowanym cieplnie naczyniu (za pomocą płaszcza wodnego) zaopatrzonym w czujnik temperatury oraz mieszadło. Bomba, czujnik temperatury oraz mieszadło podłączone są do elektronicznego systemu, który zarządza nimi oraz zbiera i analizuje dane pomiarowe. Całość układu nazywana jest **kalorymetrem**.

Zachodzącą w kalorymetrze wymianę cieplną można opisać równaniem:

$$Q = K \cdot \Delta T \qquad (1)$$

gdzie:

Q [J] – ciepło przemiany;

ΔT [K] – zmiana temperatury spowodowana przemianą;

K [J/K] – pojemność cieplna kalorymetru.

Pojemność cieplna – to ilość ciepła, jaką trzeba dostarczyć do kalorymetru, aby zwiększyć jego temperaturę o 1 K.

W celu wyznaczenia pojemności cieplnej (kalibracji) kalorymetru należy zmierzyć zmianę temperatury (ΔT) związaną z dostarczeniem lub pobraniem przez kalorymetr znanej ilości ciepła (Q) i podstawić do wzoru:

$$K = Q/\Delta T \qquad (2)$$

2.1. Bilans cieplny kalorymetru

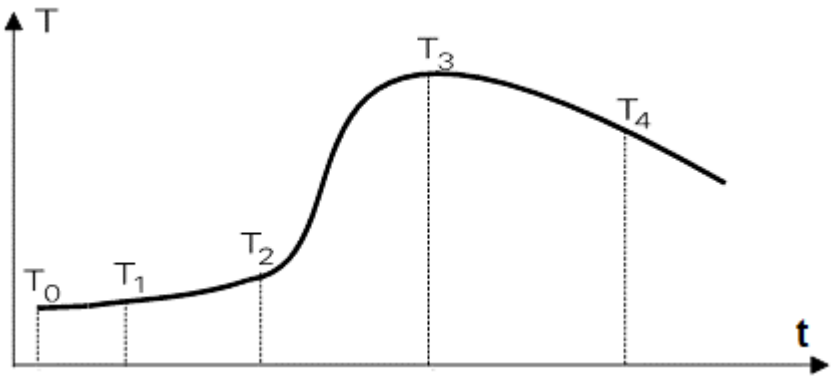
Podstawą pracy kalorymetru jest pomiar charakterystycznych temperatur (rys. 1), na podstawie których sporządzany jest bilans cieplny dla spalanej w bombie próbki paliwa. Rejestrowane są następujące wartości temperatur:

T_1 – temperatura początku pomiaru (rejestrowana po ustabilizowaniu warunków wewnątrz kalorymetru);

T_2 – temperatura tuż przed zapłonem próbki (rejestrowana po 5 min od T_1);

T_3 – maksymalna temperatura uzyskanego efektu cieplnego;

T_4 – temperatura końca pomiaru (rejestrowana 5 min po T_4).



Rys. 1. Wykres zmian temperatury obserwowany w trakcie pomiaru ciepła spalania

Na podstawie zarejestrowanych wartości temperatury obliczane jest ciepło spalania (Q):

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k)$$

gdzie:

K – pojemność cieplna kalorymetru;

T_2 i T_3 – temperatury wyznaczone w czasie pomiaru ciepła spalania;

k – poprawka na wymianę ciepła ze środowiskiem.

Obliczenie poprawki (k) na wymianę ciepła (dla stosowanego kalorymetru KL-14) ze środowiskiem wykonywane jest na podstawie równania:

$$k = 0{,}5 \cdot [0{,}2 \cdot (T_2 - T_1) + 0{,}2 \cdot (T_4 - T_3)] + 0{,}2 \cdot (n - 1) \cdot (T_4 - T_3)$$

gdzie:

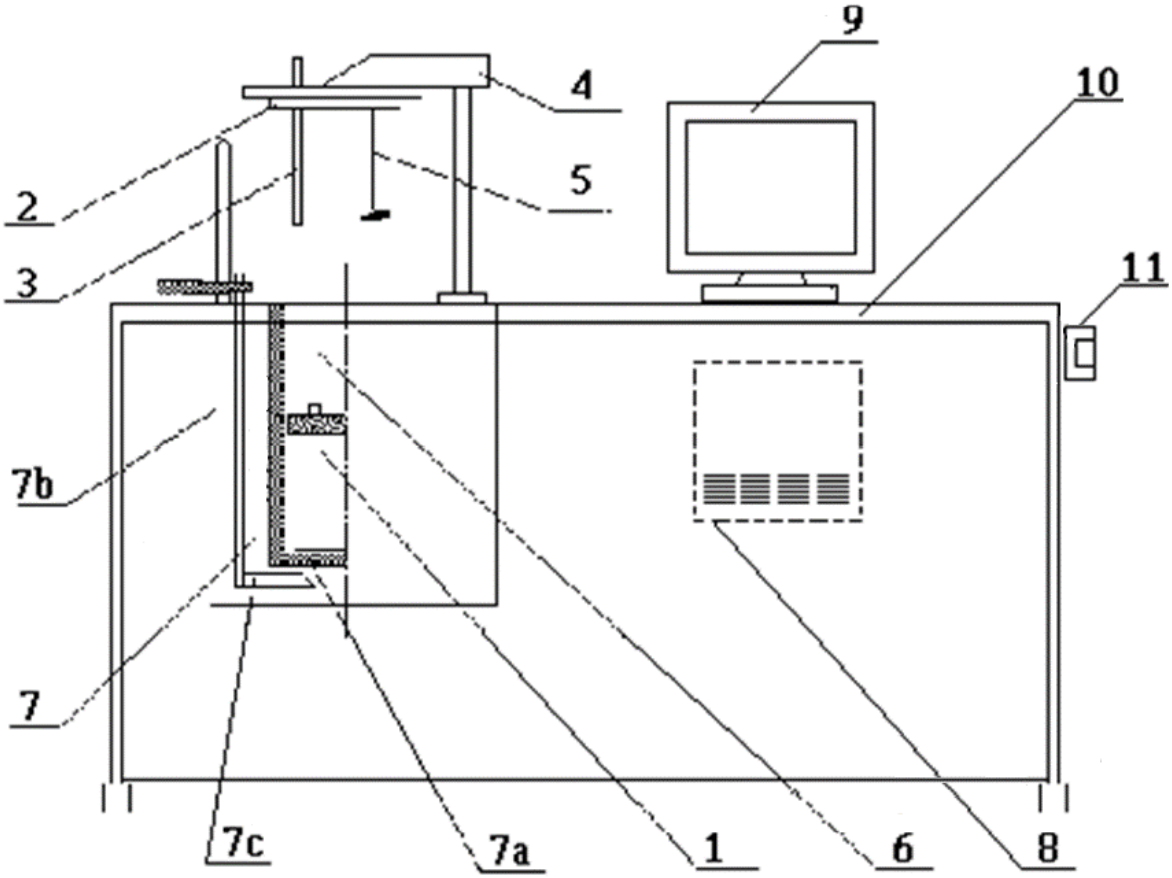
n – czas (liczba minut) pomiędzy T_2 i T_3;

T_1, T_2, T_3, T_4 – temperatury wyznaczone w czasie pomiaru ciepła spalania.

2.2. Budowa kalorymetru KL-14

Głównym elementem kalorymetru (rys. 2) pozwalającym na bezpieczne spalanie próbek paliw jest specjalistyczne naczynie wykonane ze stali kwasoodpornej nazywane bombą kalorymetryczną. Zamknięcie bomby następuje za pomocą pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej i realizowane jest bez użycia klucza. W głowicy bomby znajdują się dwa samoczynne zawory zwrotne: wlotowy i wylotowy oraz elektrody. Zawór wylotowy (spustowy) można otworzyć poprzez wkręcenie regulatora, umieszczonego w jego części górnej. Zamknięta i napełniona tlenem bomba kalorymetryczna umieszczana jest w wykonanym ze stali nierdzewnej naczyniu kalorymetrycznym. Naczynie kalorymetryczne jest umieszczone w płaszczu wodnym na izolowanej podstawie. Zadaniem płaszcza jest

odizolowanie spalanej próbki od warunków zewnętrznych. W czasie pomiaru naczynie kalorymetryczne jest wypełnione wodą i zamknięte otwieraną od góry pokrywą. Woda w naczyniu kalorymetrycznym mieszana jest za pomocą mieszadła mechanicznego, a jej temperaturę mierzy czujnik połączony z układem elektronicznym. Układ elektroniczny steruje, zbiera i przetwarza dane, na podstawie których oblicza wartość ciepła spalania.



Rys. 2. Schemat kalorymetru Kl-14 (1 – bomba kalorymetryczna, 2 – pokrywa kalorymetru, 3 – czujnik temperatury, 4 – uchwyt pokrywy z umieszczonym w nim napędem mieszadła mechanicznego, 5 – mieszadło mechaniczne, 6 – naczynie kalorymetryczne, 7 – płaszcz kalorymetru składający się z ścianki wewnętrznej (a) i zewnętrznej (b) oraz mieszadła ręcznego (c), 8 – układ elektroniczny, 9 – monitor, 10 – stół, 11 – listwa zasilająca)

3. Wykonanie ćwiczenia

Cel ćwiczenia

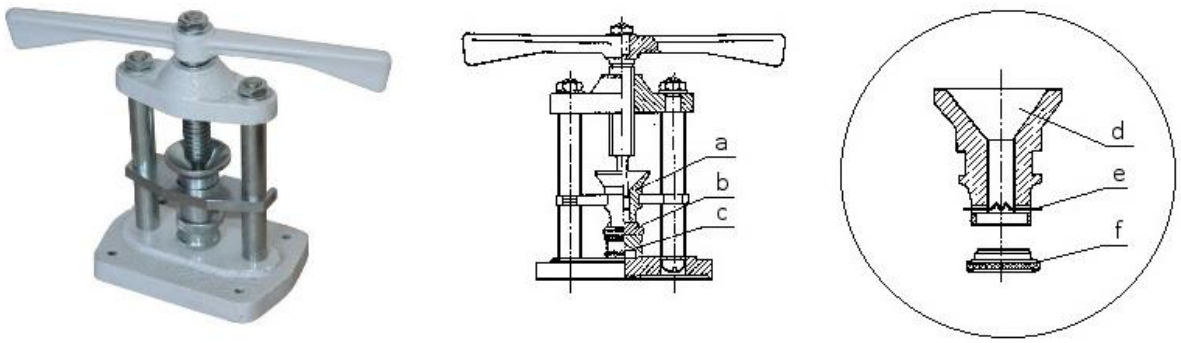
Wyznaczenie ciepła spalania paliwa (stałego lub ciekłego) przy użyciu kalorymetru (bomby kalorymetrycznej)

3.1. Przygotowanie próbki do badań

Próbkę paliwa o masie około 1 g (odważoną z dokładnością analityczną) należy umieścić w tyglu. Rozdrobnione paliwo stałego, najlepiej do ziaren poniżej 0,2 mm można umieścić w tyglu luzem lub w postaci pastylki (decyduje prowadzący zajęcia).

3.1.1. Formowanie pastylki

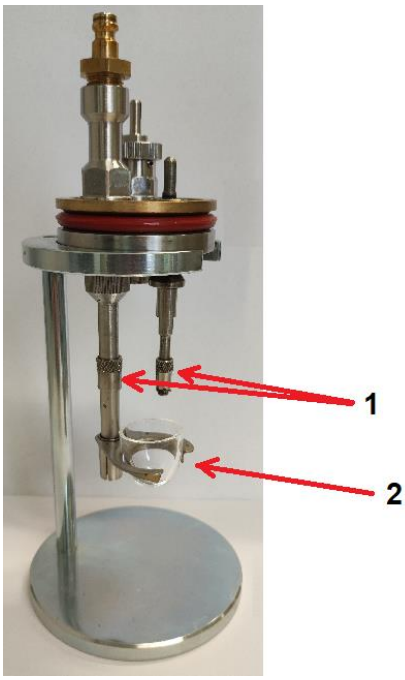
Formowanie pastylki należy rozpocząć od ucięcia około 15 cm drutu zapłonowego, określenia jego masy i wykonania w połowie jego długości 2-3 zwojów, poprzez nawinięcie na bagietkę. Następnie, należy zapoznać się z zasadą działania pastylkarki (rys. 3). Pastylkarka składa się tulei, tłoka połączonego z śrubą trapezową zakończoną rączką, kowadełka i podkładki pod kowadełko oraz korpusu. Korpus pastylkarki przytwierdzony jest do stołu laboratoryjnego. W pierwszym etapie przygotowania pastylki należy z korpusu pastylkarki wyjąć tuleję (aby było to możliwe, tłok należy wykręcić ponad wlot do tulei), kowadełko i podkładkę, a następnie od spodu w tulei umieścić wcześniej przygotowany drut zapłonowy w taki sposób, żeby środkowy odcinek drutu (ten ze zwojami) znajdował się w środku tulei, a jego końce wychodziły na zewnątrz poprzez nacięcia. Następnie spód tulei zamknąć kowadełkiem i podpierając kowadełko podkładką wsunąć całość do korpusu pastylkarki. Do tak zamontowanej tulei wsypać odważoną próbkę paliwa i sprasować, wkręcając tłok do oporu. Po uformowaniu pastylki, spod kowadełka wyjąć podkładkę, aby było to możliwe tłok należy wykręcić o 1-2 obroty, a po wyjęciu podkładki, tłok ponownie wkręcić aż do wypadnięcia kowadełka i uformowanej pastylki. Pastylkę przed dalszą analizą należy zważyć na wadze analitycznej, a określoną masę po odjęciu masy drutu zapłonowego przyjąć za masę badanej próbki.



Rys. 3. Zdjęcie i schemat pastylkarki (a – tuleja, b, f – kowadełko, c – podkładka, d – wlot do tulei, e – drut zapłonowy)

3.2. Przygotowanie bomby kalorymetrycznej

Napełniony paliwem tygiel umieszcza się w obsadzie głowicy bomby kalorymetrycznej, która w tym czasie powinna znajdować się na statywie (rys. 4). Następnie, pomiędzy elektrodami instalowany jest drut zapłonowy o długości około 15 cm. Po ucięciu (za pomocą nożyczek) ze szpuli odpowiedniego odcinka drutu w połowie jego długości należy wykonać 2-3 zwoje, poprzez nawinięcie na bagietkę, a następnie środkową część drutu, a więc tą ze zwojami, umieszcza się w głębi złoża z badaną próbką (w przypadku użycia pastylki te czynności zostały wykonane na etapie jej formowaniu), natomiast końce drutu montuje się do elektrod. Montaż drutu do elektrod należy rozpocząć od podniesienia tulei zaciskowej, a następnie koniec drutu owija się wokół elektrody w miejscu nacięcia i nasuwa z powrotem tuleję zaciskową.

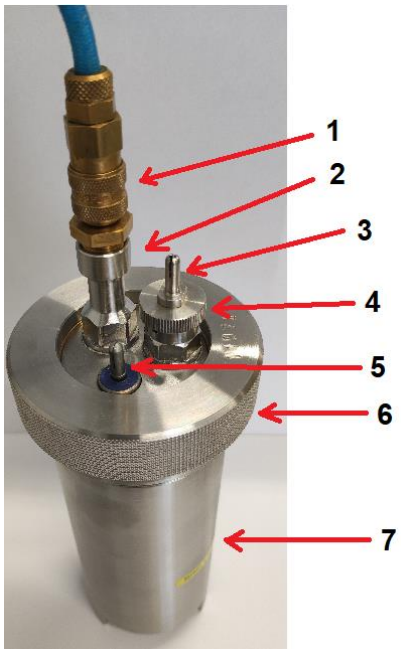


Rys. 4. Głowica bomby kalorymetrycznej umieszczona na statywie (1 – tuleje zaciskowe, 2 – tygiel)

W kolejnym etapie do korpusu bomby wlewa się za pomocą cylindra 5 cm^3 wody destylowanej. Następnie głowicę bomby wraz z próbką należy przenieść ostrożnie ze statywu do korpusu (korpus bomby powinien spoczywać na podstawie

przytwierdzonej do stołu laboratoryjnego) i zamknąć szczelnie poprzez dokręcenie zakrętki samouszczelniającej.

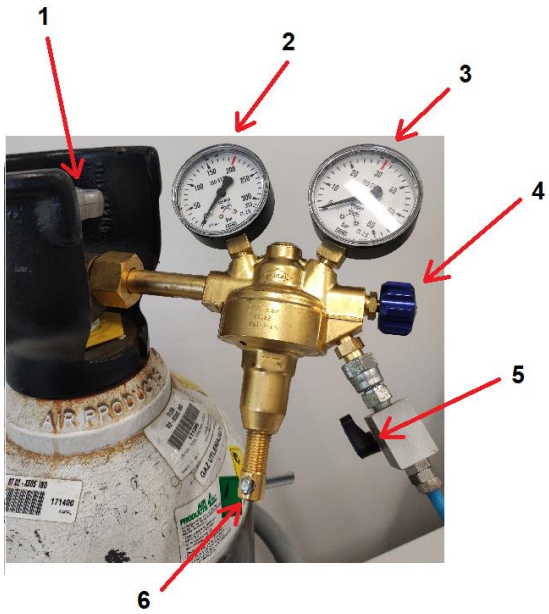
Zakręconą bombę należy w pozycji pionowej przenieść na stanowisko do napełniania tlenem. Do zaworu wlotowego wpiąć szybkozłącze, znajdującą się na zakończeniu giętkiego węża połączonego z reduktorem butlowym (rys. 5). Następnie otworzyć zawór wylotowy (spustowy) bomby poprzez wkręcenie regulatora zaworu, wykonując jego obrót zgodnie z ruchem wskazówek zegara. Napełnienia bomby można dokonać tylko **w obecności prowadzącego zajęcia** rozpoczynając od sprawdzenia ustawień reduktora butlowego (rys. 6) przykręconego do butli z tlenem – regulator (śruba nastawcza) zaworu redukcyjnego powinien być wykręcony aż do pozycji braku wyczuwalnego oporu. Następnie należy wykonać kolejno dalsze czynności:



Rys. 5. Zakręcona bomba kalorymetryczna z podłączonym wężem do napełniania tlenem (1 – szybkozłącze, 2 – wlot tlenu do bomby, 3 – wylot gazów z bomby pełniący równocześnie funkcję złącza od elektrody zapłonowej, 4 – regulator zaworu wylotowego, 5 – złącze drugiej elektrody, 6 – zakrętka samouszczelniająca, 7 – korpus bomby)

- odkręcić zawór na butli oraz zawór odcinający znajdujący się za zaworem redukcyjnym;
- zamknąć zawór wylotowy przykręcony do trójnika łączącego reduktor butlowy z giętkim wężem i umożliwiający wypuszczenie gazów na zewnątrz;
- ustawić ciśnienie na wartość 1,5 MPa poprzez wkręcenie regulatora (śruby nastawczej) zaworu redukcyjnego i odczekać około 20 s – w tym momencie tlen płynie do bomby i wypływając na zewnątrz poprzez otwarty zawór wylotowy (spustowy) wypłukuje z bomby powietrze;
- po wypłukaniu powietrza zamknąć zawór wylotowy (spustowy) bomby poprzez wykręcenie regulatora zaworu, wykonując jego obrót w przeciwną stronę do ruchu wskazówek zegara;

- ustawić ciśnienie 2,8 MPa poprzez wkręcenie regulatora (śruby nastawczej) zaworu redukcyjnego i odczekać kilka sekund aż do uzyskania w bombie wymaganego ciśnienia (brak charakterystycznego dźwięku emitowanego przez rozprężany gaz);
- po napełnieniu bomby zakręcić butle z tlenem;
- tlen znajdujący się w reduktorze butlowym oraz giętkim wężu wypuścić na zewnątrz poprzez otwarcie zaworu wylotowego przykręconego do trójnika znajdujący się pomiędzy tymi dwoma elementami;
- zdjąć szybkozłącze z zaworu wlotowego bomby;
- ustawić reduktor butlowy w pozycji wyjściowej – regulator (śruba nastawcza) zaworu redukcyjnego powinien zostać wykręcony aż do pozycji braku wyczuwalnego oporu, a zawór odcinający należy zakręcić.



Rys. 6. Reduktor butlowy podłączony do butli z tlenem (1 – zawór na butli, 2 – manometr wysokiego ciśnienia, 3 – manometr niskiego ciśnienia, 4 – zawór odcinający, 5 – zawór wylotowy, 6 – regulator zaworu redukcyjnego)

3.3. Przygotowanie kalorymetru do pracy

Przygotowanie kalorymetru do pracy należy rozpocząć od sprawdzenia poziom wody wypełniającej płaszcz kalorymetru. Czynność tę należy wykonać poprzez wyjęcie termometru cieczowego (po zakończeniu tej czynności termometr należy ponownie zamontować w takiej pozycji jak był na początku) znajdującego się w obudowie płaszcza – lustro wody powinno się znajdować nie niżej niż 2-3 cm od wlotu. W przypadku stwierdzenia zbyt niskiego poziomu należy dolać wody destylowanej o temperaturze otoczenia i wymieszać za pomocą mieszadła ręcznego – rączka od mieszadła wystaje z górnej obudowy płaszcza.

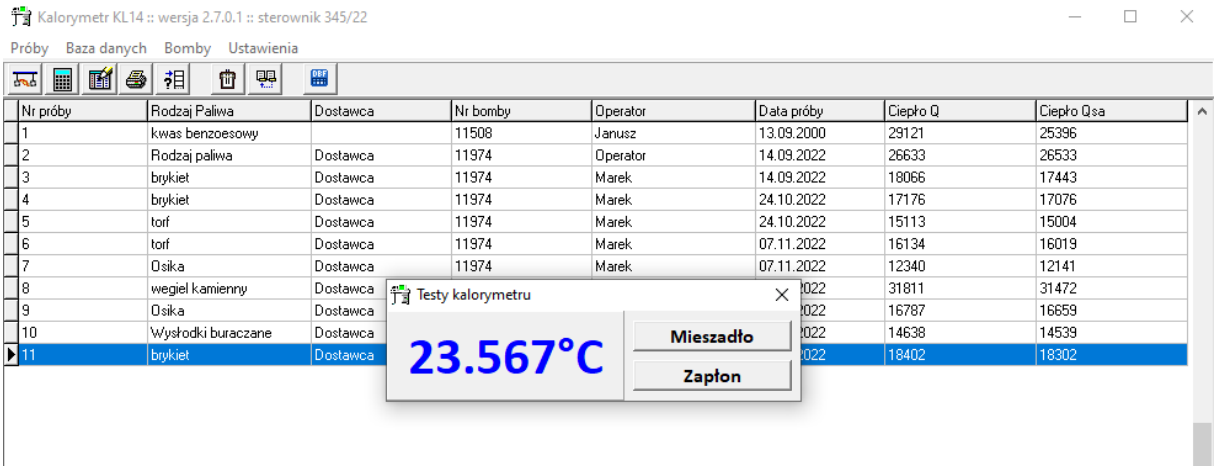
Naczynie kalorymetryczne można otworzyć poprzez podniesienie pokrywy w górę do wyczuwalnego oporu (rys. 2), a następnie jej delikatne przekręcenie zgodnie z ruchem wskazówek zegara do wyczuwalnego oporu (w pokrywie jest zamontowany czujnik temperatury oraz mieszadło). W środku naczynia kalorymetrycznego znajduje się metalowy

pojemnik w kształcie walca, w którym należy umieścić bombę. Jednakże, przed wykonaniem tej czynności należy sprawdzić, czy jest ustawiony równo – odległość do ścianki płaszcza w każdym miejscu powinna być taka sama oraz kable zapłonowe powinny znajdować się w miejscu wycięcia. Bomba umieszczana jest w środkowej części pojemnika z zachowaniem równych odległości od jego ścianki. Następnie do bomby należy podłączyć kable zasilające elektrody zapłonowe i nalać wody destylowanej do takiego poziomu, aby najniżej położony łącznik elektrody był całkiem zanurzony w wodzie (lustro wody powinno znajdować się około 2 cm nad zakrętką od bomby). Po wykonaniu tych czynności należy zamknąć pokrywę kalorymetru.

3.4. Pomiar ciepła spalania

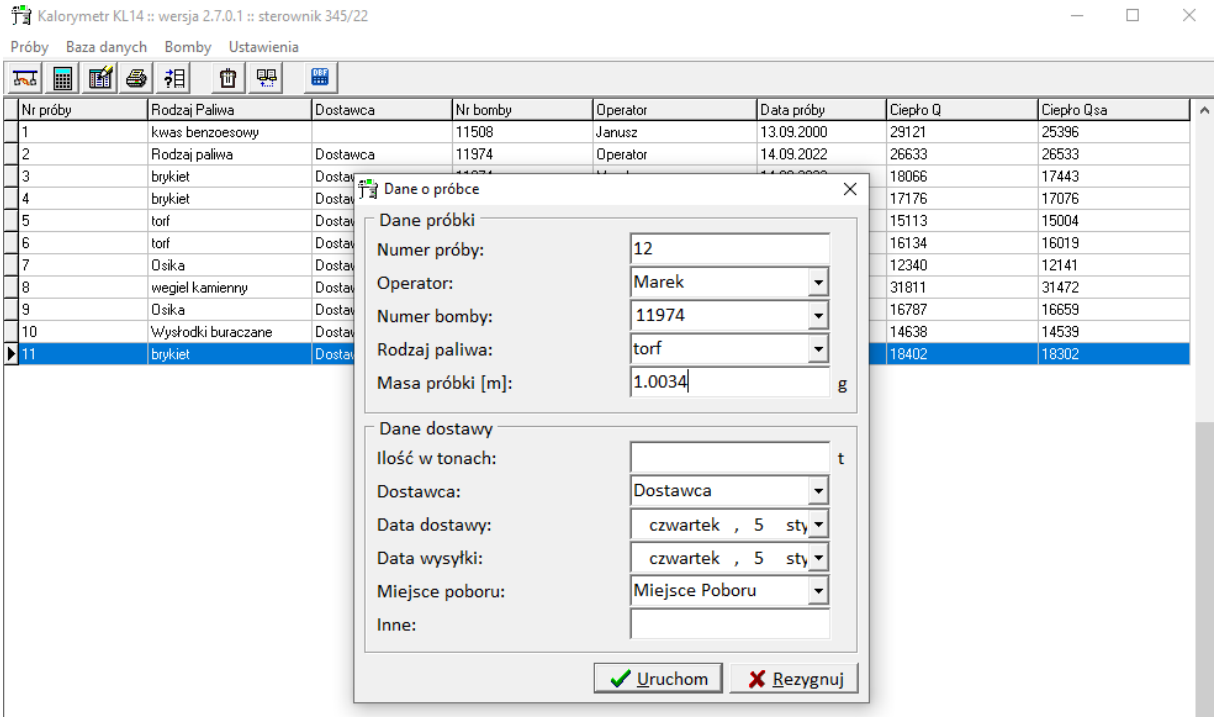
Włączyć zasilanie kalorymetru przyciskiem na listwie zasilającej umieszczonej z boku biurka, a następnie uruchomić oprogramowania – ikonka **KL 14** na pulpicie. Dla ustabilizowania warunków pracy należy odczekać 10 minut – w tym czasie można włączyć (ale nie jest to konieczne) pomiar testowy temperatury.

Pomiar testowy wykonuje się wybierając w menu głównym „Ustawienia”, a następnie z rozwiniętej listy „Test kalorymetru” – pojawi się dodatkowe okno z odczytem temperatury (rys. 7) oraz dwoma przyciskami: „Mieszadło” (można włączyć na chwilę, aby sprawdzić, czy działa, a następnie wyłączyć) oraz „Zapłon bomby” (tego przycisku nie należy używać, ponieważ spowoduje przedwczesne spalenie próbki, a w konsekwencji konieczność ponownego załadowania bomb).



Rys. 7. Okno programu KL 14 z włączoną funkcją pomiaru testowego

Pomiar ciepła spalania rozpoczyna się od wprowadzenia danych o próbce – w programie należy kliknąć ikonkę lub w menu głównym wybrać „Próby”, a następnie z rozwiniętej listy „Nowa próba”. Po uruchomieniu na ekranie pojawi się dodatkowe okno umożliwiające wprowadzenie danych (rys. 8). Wpisać numer próby (będący kontynuacją numeracji w tabeli wyświetlanej po uruchomieniu programu), operator (imię prowadzącego zajęcia), numer bomby (pozostaje taki jak wcześniej), nazwę próbki (według wskazań prowadzącego zajęcia) oraz masę próbki w gramach. Uzupełnienie pozostałych danych (danych dostawcy) nie jest konieczne, chyba że inaczej zadecyduje prowadzący zajęcia.



Rys. 8. Okno programu KL 14 umożliwiające wpisanie danych o próbce

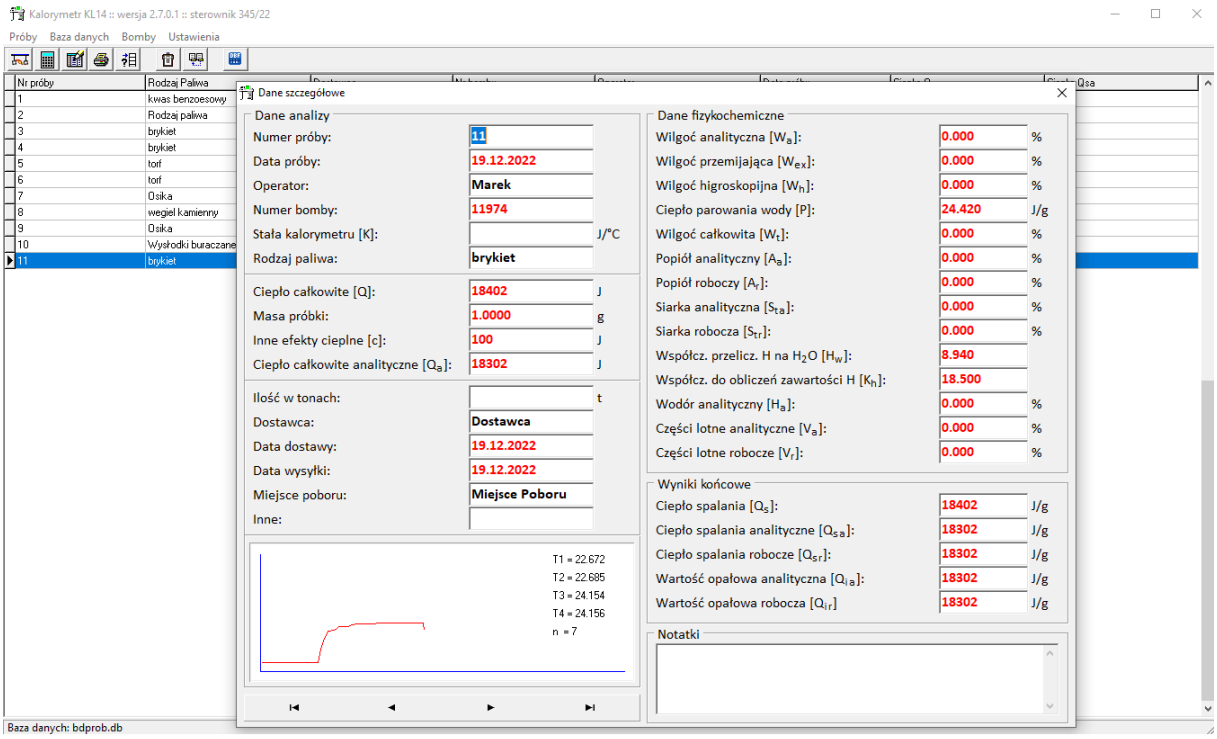
Naciśnięcie klawisza Enter lub przycisku „Uruchom” spowoduje zapisanie wprowadzonych danych i rozpoczęcie pomiaru. Zamknięcie okna przez kliknięcie przycisku z krzyżykiem w prawym górnym rogu okna lub przycisku „Rezygnuj” spowoduje przerwanie pomiaru.

Podczas realizacji procesu pomiaru ciepła spalania widoczne jest okno wskazujące aktualnie odczytywaną temperaturę, czas trwania pomiaru oraz wykres odzwierciedlający zmiany temperatury w funkcji czasu. Po prawej stronie wykresu wyświetlane są parametry przyjęte do obliczeń ciepła spalania.

Z chwilą rozpoczęcia pomiaru zostaje uruchomione mieszadło w celu wyrównania (stabilizacji) temperatury w naczyniu kalorymetrycznym. Następnie oprogramowanie rozpocznie pomiar po ustaleniu, że wahania temperatury nie przekraczają przyjętej normy.

Okres wstępny pomiaru rozpoczyna się zapisem temperatury T_1, a zostanie zakończony po upływie 5 minut odczytem temperatury T_2. Następnym krokiem jest uruchomienie zapłonu próbki i tym samym rozpoczęcie okresu głównego. W tym czasie w minutowych odstępach program sprawdza czy następuje przyrost temperatury. Odczyt T_3 nastąpi po określeniu maksymalnej temperatury. Od momentu określenia T_3 rozpoczyna się okres końcowy. Okres końcowy trwa 5 minut i zostaje zakończony odczytem T_4. Jednocześnie z wyświetleniem T_4 zostanie obliczone i wyświetlone ciepło spalania a nad wykresem pojawi się napis "Koniec próby". Wartość ciepła spalania (analityczną) należy przepisać na kartę kontrolną i zamieścić w sprawozdaniu.

Pomiar można przerwać w każdej chwili klikając przycisk z krzyżykiem w prawym górnym rogu okna. W ten sam sposób należy postąpić również po zakończeniu pomiaru. W przypadku, gdy ciepło spalania zostało obliczone poprawnie program wyświetli przed zamknięciem pytanie czy zapisać dane do bazy – należy dokonać zapisu. Po zapisie dane będą widoczne w ostatnim wierszu tabeli. Przeglądanie danych szczegółowych (rys. 9) jest możliwe poprzez dwukrotne klikniecie na dany wiersz lub zaznaczenie wiersza (pojedyncze kliknięcie) i wybór z menu głównego „Próby", a następnie po rozwinięciu listy „Dane szczegółowe".



Rys. 9. Okno programu KL 14 z wyświetlonymi danymi szczegółowymi o zbadanej próbce

Po zakończeniu pomiaru (jeśli nie będzie wykonywany kolejny) należy zamknąć oprogramowanie i wyłączyć komputer, a następnie listwę zasilającą.

Ponadto, po zakończeniu pomiaru należy otworzyć pokrywę kalorymetru, odłączyć przewody zasilające bombę i wyjąć bombę. Bombę należy osuszyć ścierką i przenieść pod dygestorium celem wypuszczenia gazów spalinowych. Zawór wylotowy (spustowy) bomby otwiera się poprzez wkręcenie regulatora zgodnie z ruchem wskazówek zegara aż do oporu. Następnie bombę ustawia się na podstawie i odkręca się zakrętkę samouszczelniającą. Po odkręceniu wyciąga się głowicę bomby i ustawia na statywie.

Wodę z naczynia kalorymetrycznego, w którym znajdowała się bomba należy wylać do zlewu, wyjmując pojemnik za znajdujące się w środku plastikowe uchwyty oraz odchylając delikatnie kable zapłonowe, a następnie puste naczynie ponownie zainstalować w środku zwracając uwagę na jego poprawne ustawienie (równe odległości do ścianki płaszcza, kable zapłonowe umieszczone w wycięciu).

Kolejną czynnością jest sprawdzenie zarówno w tyglu jak i w bombie czy nastąpiło całkowite spalenie paliwa. Jeżeli widoczne są niespalone cząstki próbki, to należy określić ich masę (zważyć na wadze analitycznej) oraz zalecane jest powtórzenie analizy.

Korpus bomby, jej głowice oraz tygiel należy po analizie wyczyścić. Przed czyszczeniem głowicy bomby należy wyjąć tygiel oraz zdemontować mocowanie tygla, a także spod tulei zaciskowych usunąć resztki drutu zapłonowego. Elementy bomby (korpus i głowicę) umyć pod bieżącą wodą, a na koniec przepłukać wodą destylowaną.

3.5. Sprawozdanie

W sprawozdaniu należy porównać uzyskane wyniki ciepła spalania dla danego paliwa z danymi dostępnymi w literaturze, pamiętając o podaniu danych bibliograficznych.