

**Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej**

Ćwiczenie nr 3

Wyznaczanie ciepła spalania paliw stałych

Lublin 2007

Spis treści

1. Podstawy teoretyczne	3
2. Pomiary kalorymetryczne.....	6
2.1 Zasada pomiaru kalorymetrycznego.....	6
2.2. Opis techniczny i podstawy funkcjonowania kalorymetru.....	7
2.3. Budowa kalorymetru	8
3. Wykonanie ćwiczenia.....	10
3.1. Woda do kalorymetru	10
3.2. Przygotowanie i umieszczenie próbki w bombie kalorymetrycznej	11
3.3. Przygotowanie bomby do pomiaru.....	13
3.4. Uruchomienie aplikacji i wprowadzanie danych o próbce.....	16
3.5. Proces pomiaru temperatury	17
3.6. Przeglądanie danych szczegółowych.....	18
3.7. Obliczenia wartości opałowej - opcjonalnie.....	18
3.8. Czynności końcowe.....	19

1. Podstawy teoretyczne

Rozdział 5.2 z opracowania „Technologia chemiczna. Ćwiczenia laboratoryjne”, red. A. Machocki, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2002.

Zasady termodynamiki, prawo Hessa, prawo Kirchhoffa, równanie Gibbsa-Helmholza, definicja temperatury, termodynamiczna skala temperatur, metody pomiaru temperatury.

Podstawowe definicje i równania

Energia wewnętrzna układu, U [J] – część energii układu zależna tylko od jego stanu wewnętrznego, stanowi ona sumę energii oddziaływań międzycząsteczkowych i wewnątrzcząsteczkowych układu oraz energii ruchu cieplnego cząsteczek. Jest jednym z parametrów (potencjałów termodynamicznych). Według I zasady termodynamiki energia wewnętrzna stanowi jednoznaczny funkcję stanu, którą dla gazu można wyrazić przez dowolne dwa parametry stanu, np. ciśnienie, temperatura, objętość właściwa, entalpia, entropia, i inne. Nie da się zmierzyć bezwzględnej ilości energii w układzie, można natomiast mierzyć zmiany ilości energii związane z przejściem układu od stanu początkowego, 1 do stanu końcowego, 2, czyli $\Delta U = U_2 - U_1$.

Ciepło, Q [J] – Ciepło to forma przekazywania energii termicznej. Ciepło przepływa między ciałami, które znajdują się w stosunku do siebie w nierównowadze termicznej, zwykle wtedy, gdy posiadają one różną temperaturę. Wszystkie ciała posiadają określoną energię wewnętrzną, która jest sumą energii kinetycznej chaotycznego ruchu jego cząstek i energii potencjalnej wynikającej z wzajemnego oddziaływania na siebie tych cząstek. Energia wewnętrzna ciał jest wprost proporcjonalna do ich temperatury ($E_w \sim T$). Ta część energii wewnętrznej, która może być bezpośrednio, spontanicznie wymieniana między ciałami jest nazywana energią termiczną. Jeśli między ciałami o różnej temperaturze następuje odpowiedni kontakt, część energii wewnętrznej ciała o wyższej temperaturze przepływa spontanicznie do ciała o temperaturze niższej, aż do wyrównania temperatur obu ciał. Ilość energii która przepłynęła w ramach tego procesu równoważna jest ilości ciepła jaką oba ciała między sobą wymieniły. Energia swobodna przemian, które odbywają się tylko poprzez zmiany energii kinetycznej ruchu cząstek, jest dokładnie równa co do wartości ciepła tych przemian i dlatego często całkowicie utożsamia się te pojęcia. Trzeba jednak pamiętać, że ciepło może przepływać także w procesach, które nie ograniczają się tylko do zmian energii kinetycznej cząstek. Ciepło może przepływać poprzez przewodzenie (bezpośredni kontakt układów), konwekcję (unoszenie) oraz promieniowanie elektromagnetyczne.

Praca, W [J] – W termodynamice, praca jest obok ciepła jedną z dwu form przekazywania energii między układami lub częściami układu. Jest wielkością makroskopową, czyli związaną z zachowaniem układu jako całości. Równa jest energii, jaką układ oddaje otoczeniu przy jednoczesnej zmianie swoich parametrów makroskopowych (objętość, położenie, natężenie pola, itp). Zasadą określającą sposób wymiany energii z otoczeniem (wykonywanie pracy nad układem, wykonywanie pracy przez układ nad otoczeniem, przepływ ciepła) jest pierwsza zasada termodynamiki.

Pierwsza zasada termodynamiki – stanowi specyficzne sformułowanie ogólnie obowiązującej zasady zachowania energii. Mówi ona, że zmiana energii wewnętrznej układu jest równa sumie energii oddanej lub zyskanej przez ten układ na sposób ciepła i pracy. Zapisujemy to następującym równaniem:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1)$$

gdzie:

ΔU - zmiana energii wewnętrznej układu

ΔQ - ciepło wymienione przez układ z otoczeniem, jeśli układ oddaje ciepło, jego energia wewnętrzna maleje

ΔW - praca wykonana przez układ lub nad układem

I zasada termodynamiki pozwala na zdefiniowanie energii wewnętrznej jako funkcji stanu: dla wszystkich procesów prowadzących od pewnego określonego stanu do drugiego, zmiana ΔU ma zawsze tę samą wartość, choć ilości dostarczanego ciepła i wykonanej pracy są na ogół różne dla różnych procesów.

Funkcja stanu – wielkość fizyczna, której wartość zależy wyłącznie od stanu, w jakim się układ aktualnie znajduje, a nie zależy od sposobu (drogi) w jaki ten stan został osiągnięty. Innymi słowy funkcja stanu jest funkcją parametrów opisujących stan układu. W praktyce stosuje się zwykle następujące funkcje stanu: objętość właściwa, (v); energia wewnętrzna (U); entropia (S); energia swobodna $F = U - TS$; entalpia $H = U + pV$; entalpia swobodna $G = U - TS + pV$; egzergia, (b); wielki potencjał kanoniczny $\Omega = F - \mu N$; potencjał chemiczny; stężenie molowe dla reakcji chemicznych; aktywność molowa. Zmiana wartości funkcji stanu zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, a nie od sposobu w jaki ta zmiana została zrealizowana.

Entalpia, H [J] – to umowna energia zgromadzona w czynniku termodynamicznym, którą możemy zamienić na inną postać energii lub na odwrót. Jest termodynamiczną funkcją stanu i potencjałem termodynamicznym, którą definiuje zależność:

$$H = U + pV \quad (2)$$

Podobnie jak w wypadku energii wewnętrznej można mierzyć tylko zmiany entalpii, ΔH :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p \quad (3)$$

Entalpia jest wielkością, z której dogodnie jest korzystać przy rozpatrywaniu przemian przebiegających dla układów, których objętość może się zmieniać w czasie przemiany. Dla takich przemian zmiana entalpii równa jest sumie ciepła i pracy tych przemian (Pierwsza zasada termodynamiki). Przemiany takie są bardzo często spotykane w praktyce (silnik przepływowy, sprężarka, kocioł parowy, przemiany fazowe, reakcje chemiczne w roztworach, itp.), stąd entalpia jest bardzo często wykorzystywaną w obliczeniach funkcją stanu.

Pojemność cieplna – stosunek ilości ciepła (dQ) dostarczonego do układu, do odpowiadającego mu przyrostu temperatury (dT).

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (4)$$

gdzie:

C - pojemność cieplna

Q - ciepło

T - temperatura

Pojemność cieplna przypadająca na jednostkę masy to ciepło właściwe a na 1 mol to molowe ciepło właściwe (ciepło molowe). Pojemność cieplna C jest związana z ciepłem właściwym poprzez prostą zależność:

$$C = m \cdot c \quad (5)$$

gdzie:

c - ciepło właściwe

m - masa substancji.

Prawo Hessa – zwane też prawem stałej sumy ciepł, sformułowane w 1840 r. przez Hermanna Hessa mówi, że:

„Ciepło reakcji chemicznej przebiegającej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem nie zależy od tego jaką drogą przebiega reakcja, a jedynie od stanu początkowego i końcowego.”

Oznacza to, że ciepło reakcji nie zależy od tego, czy produkty otrzymano z substratów bezpośrednio czy poprzez dowolne etapy pośrednie. Jeżeli w trakcie reakcji nie występuje praca użyteczna, wówczas ciepło przemiany będzie zależało jedynie do stanu początkowego i końcowego. Prawo Hessa jest konsekwencją prawa zachowania energii w reakcjach chemicznych.

Prawo Kirchhoffa

Ciepło reakcji zależy od temperatury, w której reakcja zachodzi. Dla ciepła pod stałym ciśnieniem, czyli dla zmiany entalpii reakcji, ΔH , prawo to zapisujemy w postaci równania:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (6)$$

gdzie: ΔH_{T_1} i ΔH_{T_2} - zmiany entalpii reakcji odpowiednio w temperaturach T_1 i T_2 oraz

Δc_p – różnica pomiędzy ciepłami molowymi produktów i substratów z uwzględnieniem

$$\text{ich współczynników stechiometrycznych, } v: \Delta c_p = \sum_{\text{produkty}} v \Delta c_p - \sum_{\text{substraty}} v \Delta c_p$$

2. Pomiary kalorymetryczne

Pomiary ilości ciepła wydzielanego lub pobieranego podczas przemian fizykochemicznych dokonywane są w za pomocą **kalorymetrów**. Najczęściej stosowane kalorymetry składają się z izolowanego cieplnie naczynia napelnionego wodą zaopatrzonego w termometr i mieszadło.

Wymianę cieplną w kalorymetrze można opisać równaniem:

$$q = K \cdot \Delta T \quad (7)$$

gdzie q [J] – ciepło przemiany; ΔT [K] - zmiana temperatury spowodowana przemianą, K [J/K] – pojemność cieplna kalorymetru.

Pojemność cieplna – ilość ciepła, jaką trzeba dostarczyć (pobrać) do kalorymetru aby zwiększyć (zmniejszyć) jego temperaturę o 1 K.

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

$$K = q/\Delta T \quad (8)$$

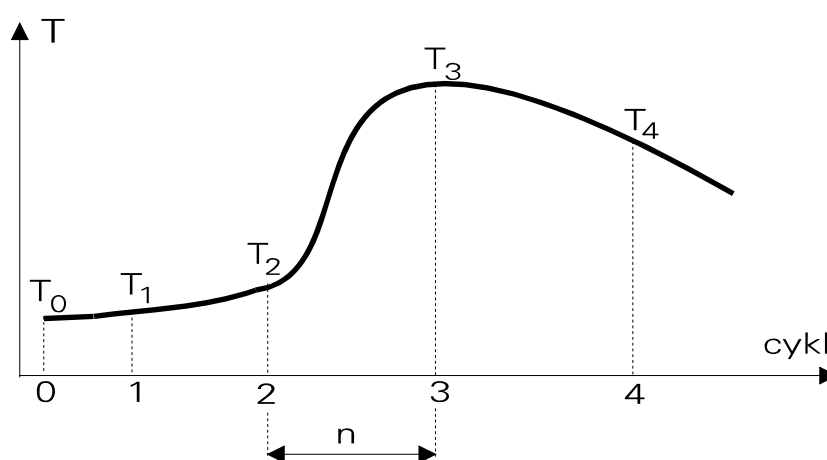
2.1 Zasada pomiaru kalorymetrycznego

Pomiar polega na całkowitym spalaniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i na pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Ciepło spalania paliwa wyliczane jest w sposób automatyczny i przedstawione na ekranie komputera .

2.2. Opis techniczny i podstawy funkcjonowania kalorymetru

Praca kalorymetru oparta jest na specjalistycznym układzie elektronicznym podłączonym do komputera PC odpowiedzialnym za wszystkie realizowane funkcje. Automatyczny cykl pomiarowy zapewnia wygodę i łatwość obsługi tego urządzenia. Kalorymetr działa na zasadzie pomiaru charakterystycznych temperatur bilansu cieplnego. Wartości te są: przetwarzane na postać cyfrową, analizowane i przeliczane przez komputer oraz zapamiętywane.

Cały proces pomiarowy przebiega wg następującego wykresu (Rys. 1):



Rys.1. Przykładowy przebieg procesu pomiaru kalorymetrycznego.

Ciepło spalania próbki paliwa jest obliczane automatycznie (wg wewnętrznego programu) przy użyciu następujących wzorów:

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k) \quad (9)$$

gdzie:

Q - ciepło spalania próbki paliwa

K - stała kalorymetru

T₂, T₃ - temperatury charakterystyczne bilansu

k - poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem

$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot (T_4 - T_3)] + 0,2 \cdot (n-1) \cdot (T_4 - T_3) \quad (10)$$

gdzie: n - liczba minut w cyklu nr 2 (okresu głównego)

T_1, T_4 - temperatury charakterystyczne bilansu

Automatyczną pracą kalorymetru steruje program komputerowy, tak więc przebieg wszystkich czynności jest cały czas kontrolowany a ewentualne błędy są sygnalizowane na ekranie monitora. Praca kalorymetru podzielona jest na 5 cykli pokazanych na wykresie . Poszczególne cykle informują o stanie kalorymetru.

Cykl:

- 0** - Włączenie kalorymetru i ustabilizowanie temperatury wewnątrz kalorymetru (czas trwania: około 2 min).
- 1** - Rejestracja temperatury T_1 i odmierzenie odcinka czasu równego 5 minut.
- 2** - Rejestracja temperatury T_2 i zapłon próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej.
Cykl ten trwa n-minut tj. aż do osiągnięcia temperatury maksymalnej.
- 3** - Rejestracja temperatury T_3 (maksymalnej) i odmierzenie kolejnego odcinka czasu równego 5 minut.
- 4** - Rejestracja temperatury T_4 i zakończenie pracy.

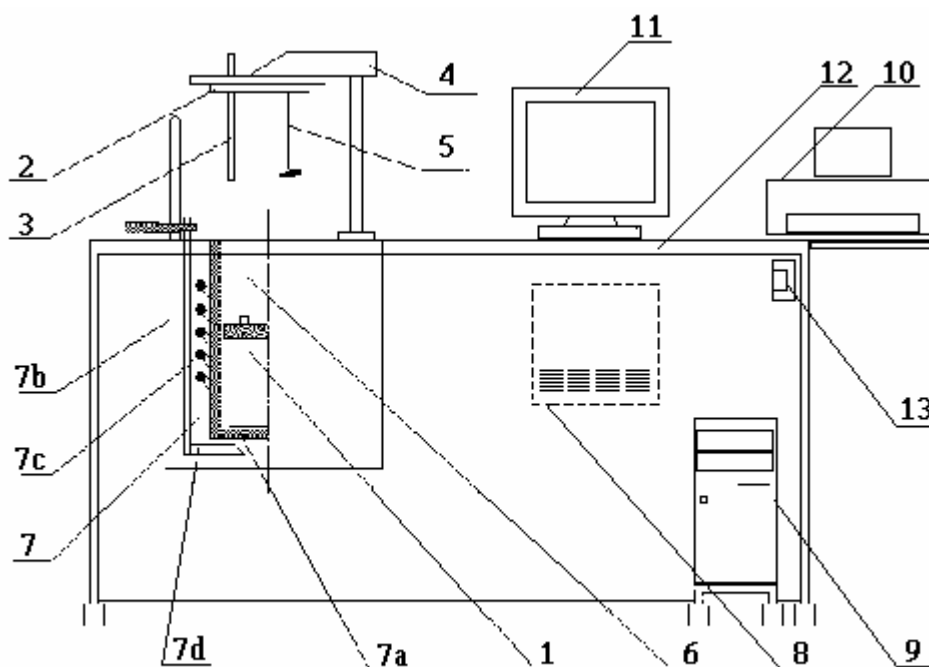
Kalorymetr po wejściu w cykl 2 rozpoczyna odmierzać czas jaki upływa od chwili zapłonu próbki do momentu, gdy program stwierdzi osiągnięcie maksymalnej temperatury w naczyniu. Potem odmierzany zostaje następny odcinek czasowy i zapamiętywana jest temperatura stanu końcowego. Program oblicza ciepło spalania, wyłączając jednocześnie mieszadło mechaniczne (rys.1 poz.5) pracujące od chwili startu. Umożliwia wpisanie krótkiej notatki i zapamiętanie wyników w bazie danych.

2.3. Budowa kalorymetru

W skład kalorymetru wchodzi następujące główne zespoły i elementy użytkowe zaznaczone w sposób schematyczny na rysunku nr 2:

- 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:
 - 7a - ścianki wewnętrznej
 - 7b - ścianki zewnętrznej

- 7c - węzownicy
- 7d - mieszadła ręcznego
- 8 - zespół sterujący kalorymetru
- 9 - komputer
- 10 - drukarka
- 11 - monitor komputera
- 12 - stół kalorymetru
- 13 - listwa zasilająca z włącznikiem



Rys.2. Schemat budowy kalorymetru KL-12Mn.

Głównym elementem kalorymetru pozwalającym na bezpieczne spalanie próbek paliw jest specjalistyczne naczynie wykonane ze stali kwasoodpornej nazywane **bombą kalorymetryczną** (rys.2 poz.1). Zamknięcie bomby następuje za pomocą pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej i realizowane jest bez użycia klucza. Jej samouszczelnienie następuje pod wpływem ciśnienia wewnętrznego. W głowicy bomby znajdują się dwa samoczynne zawory zwrotne: wlotowy i wylotowy oraz elektroda. Zawór wylotowy zwalnia się przez wykręcenie regulatora, umieszczonego w jego części górnej. **Naczynie kalorymetryczne** (rys.2 poz.6) jest umieszczone w **płaszczu kalorymetru - termostacie wodnym** (rys.2 poz.7) na izolującej podstawie. Zadaniem termostatu jest odizolowanie pomiaru od zewnętrznych wpływów cieplnych otoczenia. W jego przestrzeni znajduje się **węzownica** (rys.2 poz.7c) służąca do regulacji temperatury wody poprzez wprowadzanie do niej medium chłodzącego lub ogrzewającego (również najlepiej wody). Obok węzownicy znajduje się **mieszadło ręczne** (rys.2 poz.7d) służące do wyrównania tempe-

ratury wody w płaszczu. W czasie dokonywania pomiaru wewnątrz termostatu musi być zamknięte **pokrywą** (rys.2 poz.2). **Mieszadło mechaniczne** – ze śmigłem (rys.2 poz.5) jest napędzane silnikiem elektrycznym i służy do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym. Obroty tego silnika ustawione są przez producenta. Pomiar przyrostu temperatury dokonywany jest za pomocą specjalistycznego i precyzyjnego czujnika (rys.2 poz.3) umieszczonego w naczyniu kalorymetrycznym.

3. Wykonanie ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Wyznaczenie ciepła spalania substancji organicznej (paliwa stałego) przy użyciu bomby kalorymetrycznej.

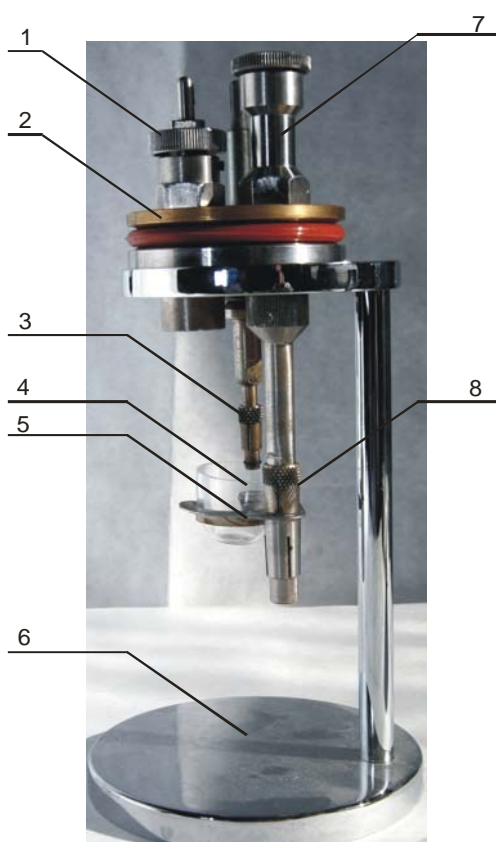
3.1. Woda do kalorymetru

1. Przystępując do wykonania ćwiczenia należy uruchomić ultratermostat i nastawić temperaturę na wartość odpowiadającą temperaturze otoczenia. Płaszcz kalorymetru jest wypełniony wodą, której temperaturę można odczytać korzystając z termometru umieszczonego w płaszczu kalorymetru. Temperaturę wody do temperatury otoczenia reguluje się korzystając w tym celu z wężownicy (rys. 2 poz. 7c) i ultratermostatu. Przed odczytem temperatury w płaszczu należy kilkakrotnie poruszać mieszadłem ręcznym (rys. 2 poz. 7d). Różnica pomiędzy temperaturą wody w płaszczu a temperaturą otoczenia nie powinna przekraczać $0,5^{\circ}\text{C}$.
2. Do naczynia kalorymetrycznego (rys. 2 poz. 6) wlewamy wodę destylowaną o takiej temperaturze, aby po wykonaniu pomiaru temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym była możliwie o tyle wyższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetrycznym, o ile przed pomiarem była od niej niższa. Warunek ten jest na ogół spełniony, jeśli w naczyniu kalorymetrycznym przed pomiarem temp. wody jest o $1\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ (K) niższa niż temperatura wody w płaszczu kalorymetru. Ilość wody w naczyniu kalorymetrycznym powinna być tak dobrana, aby zawory wystające z głowicy bomby były zanurzone do około $2/3$ wysokości zaworu wylotowego. Warunek ten jest spełniony przy użyciu **$2,7\text{ dm}^3$ (2700 cm^3) wody**.
3. Naczynie kalorymetryczne wraz z wodą przenosi się za pomocą uchwytów i ustawia w płaszczu kalorymetru na znajdującej się na dnie podstawce izolacyjnej. Naczynie kaloryme-

tryczne należy ustawić w takiej pozycji, aby wycięcie znajdujące się na jego obrzeżu znajdowało się na wprost wyjścia przewodów zapłonowych ze ściany wewnętrznej płaszcza.

3.2. Przygotowanie i umieszczenie próbki w bombie kalorymetrycznej

Próbkę analityczną paliwa (o ziarnie poniżej 0,2 mm) o masie około 1 g należy zważyć i umieścić w tyglu. Rysunek nr 3 przedstawia głowicę bomby kalorymetrycznej umieszczoną na podstawie.



Rys. 3. Głowica bomby kalorymetrycznej umieszczona na podstawie. 1 – zawór wylotowy bomby, 2 – uszczelki, 3, 8 – tuleje zaciskowe drucika na elektrodach, 4 – tygiel kwarcowy, 5 – obsada tygla, 6 – podstawka pod głowicę bomby, 7 – zawór wlotowy bomby.

Próbka może być umieszczona w tyglu w następujący sposób (decyduje prowadzący):

a) luzem

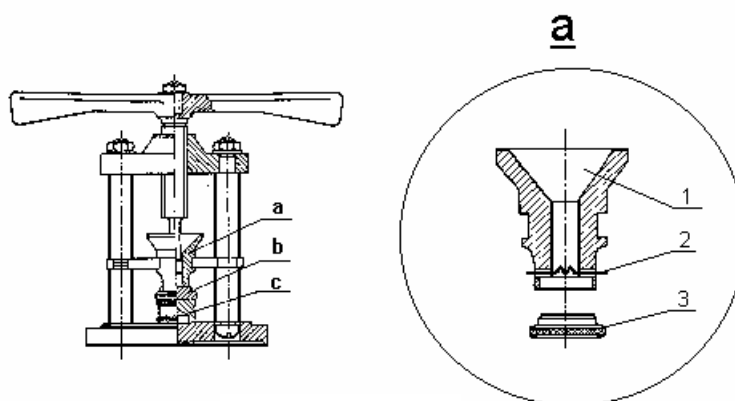
b) w postaci uformowanej pastylki

Ad (a)

Jest to najdogodniejszy i najprostszy sposób. W tym przypadku zaleca się dokonywać naważenia próbki wprost w wyczyszczonym i wyprażonym tyglu. Założenia drutu oporowego o długość 10÷12 cm dokonuje się po umieszczeniu tygla z odważoną uprzednio próbką (około 1 g) w specjalnej obsadzie na rurce wlotowej (Rys. 3, poz. 5) w głowicy bomby kalorymetrycznej. W przypadku spalania próbki paliwa luzem ze środkowej części uprzednio odważonego drutu oporowego należy wykonać 3 zwoje o średnicy ok. 2 mm (przez nawinięcie na pręcie o tej średnicy) i zanurzyć je w próbce paliwa. Końce drutu należy ułożyć we wgłębieniach pod tulejami zaciskowymi (Rys. 3, poz. 3,8), a następnie docisnąć tulejami przesuwając je w dół. Jeżeli do oznaczania stosujemy tygiel metalowy, należy zwrócić uwagę, żeby drut nie dotykał ścianek tygla.

Ad (b)

Przy formowaniu pastylki w prasce należy wprasować w nią środkowy odcinek uprzednio zważonego drutu oporowego o długość 10÷12 cm i razem z drutem próbkę ponownie zważyć. Pastylkę paliwa przygotowujemy używając do tego celu specjalnej **praski** przedstawionej na rys.3.



Rys. 3. Schemat budowy praski do formowania pastylek

Próbkę paliwa sprasowuje się w odpowiedniej tulei (rys. 3 poz. a) przy użyciu tłoka i śruby. Od dołu tuleja formująca jest zamknięta dnem w postaci łatwo usuwalnej wkładki (rys. 3 poz. b i poz. c). Wkładka spoczywa na wysuwalnej spod praski podporze (rys. 3 poz. c). Wsyp paliwa pokazano na rys. 3 poz. 1. W celu sporządzenia pastylki należy: wykręcić z tulei tłok i wyjąć tuleję formującą, nałożyć drucik oporowy (rys. 3 poz. 2), zamknąć i docisnąć spód tulei wkładką. Następnie należy wsypać sproszkowane paliwo, osadzić tuleję w prasce na ruchomej poprzeczce,

wsunąć pod wkładkę podporę oraz wkręcić tłok do oporu. Po zaformowaniu należy wysunąć podporę i dokręcić tłok aż do wypadnięcia pastylki.

Końce drutu oporowego należy zamocować na elektrodach. W tym celu należy podnieść tulejki zaciskowe, wsunąć końcówki drutu w nacięcia elektrod i nasunąć z powrotem zaciski. Elektrody powinny być wyczyszczone. Złe przyleganie drutu oporowego do elektrod może spowodować tworzenie łuku elektrycznego zniekształcającego w sposób bardzo istotny wynik pomiaru.

3.3. Przygotowanie bomby do pomiaru

1. Do korpusu bomby należy wlać za pomocą pipety 2 cm^3 wody destylowanej. Następnie głowicę bomby wraz z próbką należy przenieść ostrożnie ze statywu, połączyć z korpusem i zamknąć szczelnie bombę przez dokręcenie zakrętki samouszczelniającej.
2. Następnie należy napełnić bombę tlenem do ciśnienia $2,5\text{ MPa} \pm 0,2\text{ MPa}$ ($25 \pm 2\text{ kG/cm}^2$) (w obecności przewodzącego!). Rysunek 4 przedstawia widok głowicy bomby kalorymetrycznej w rzucie poziomym.

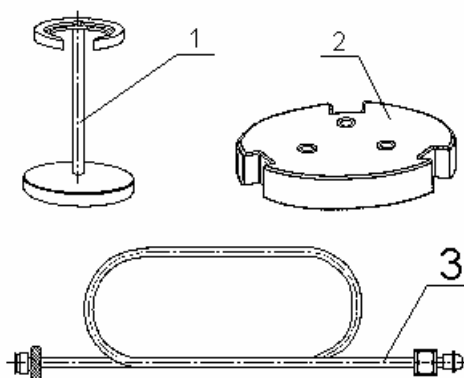


Rys. 4. Bomba kalorymetryczna w rzucie poziomym. 1 – kołek kontaktowy elektrody, 2 – zawór wylotowy z kołkiem kontaktowym elektrody, 3 – zawór wlotowy.

W celu napełnienia bomby tlenem należy wykonać następujące czynności:

- odkręcić z **zaworu wlotowego** (Rys. 4, poz. 3) bomby nakrętkę zamykającą;
- do zwolnionego **zaworu wlotowego** wkręcić wolny koniec rurki łącznikowej (Rys. 5 poz. 3);

- otworzyć **zawór wylotowy** (Rys. 4, poz. 2) bomby przez wkręcenie regulatora zaworu wykonując obroty zgodnie z ruchem wskazówek zegara;
- uregulować, po otwarciu zaworu butli z tlenem, reduktor na butli tlenowej na wartość wyjściowego ciśnienia równego 2,5 MPa (25 atm);
- po kilku sekundach zamknąć zawór wylotowy bomby przez **wykręcenie regulatora zaworu wylotowego** w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara do oporu; czas między otwarciem zaworu wylotowego reduktora a zamknięciem zaworu wylotowego bomby jest przeznaczony na wyparcie powietrza znajdującego się w bombie kalorymetrycznej przez tlen;
- bombę tlenem napełnia się aż do uzyskaniażądanego ciśnienia, które odczytuje się na manometrze reduktora butlowego;
- po uzyskaniu wymaganego ciśnienia w bombie kalorymetrycznej zamknąć dopływ tlenu do bomby przez zakręcenie zaworu wylotowego reduktora, a następnie zaworu na butli;
- odłączyć rurkę łącznikową od bomby kalorymetrycznej przez wykręcenie docisku kapilary z zaworu wlotowego bomby, a na to miejsce wkręcić nakrętkę zamykającą zawór wlotowy.

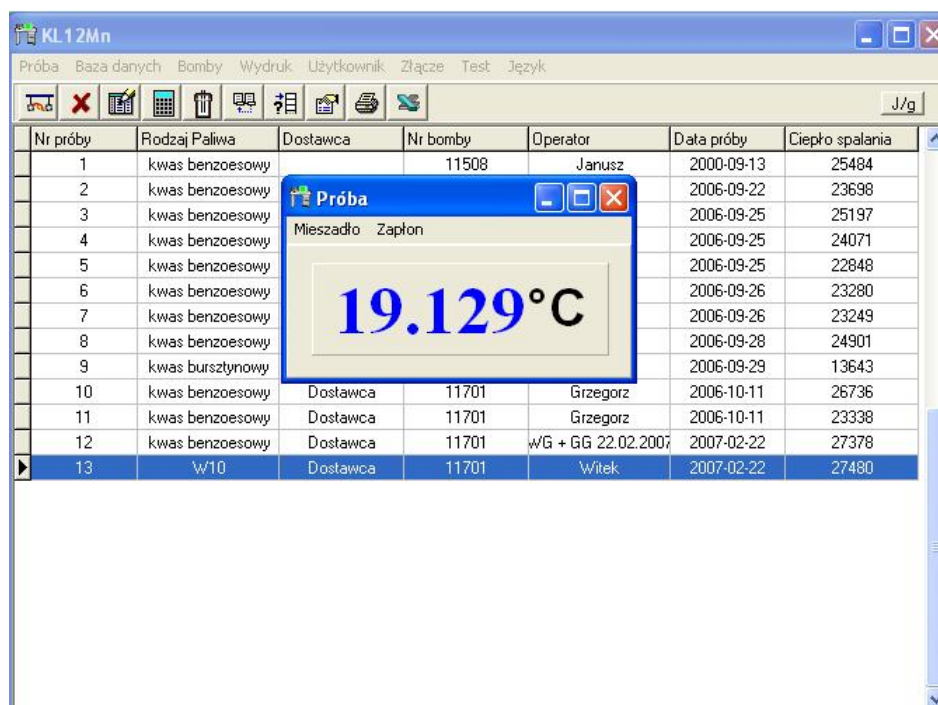


Rys. 5. Elementy układu kalorymetru, 1- podstawka na pokrywę bomby kalorymetrycznej, 2 - podstawka na korpus bomby kalorymetrycznej, 3 - rurka łącznikowa.

3. Bombę przenieść ostrożnie w pozycji pionowej do kalorymetru i wstawić do naczynia kalorymetrycznego z przygotowaną wodą, trzymając przy wykonywaniu tej czynności bombę za wystające zawory.
4. Kołki kontaktowe elektrod (Rys. 4, poz. 1,2) połączyć z przewodami elektrycznymi. Jeżeli po wstawieniu bomby do naczynia kalorymetrycznego z wodą wydzielają się pęcherzyki powietrza, świadczy to o nieszczelności bomby. W takim przypadku należy bombę wyjąć z naczynia kalorymetrycznego, osuszyć czystą ścierką i wypuścić tlen przez wkręcenie regula-

tora zaworu wylotowego. Następnie należy otworzyć bombę przez odkręcenie zakrętki samouszczelniającej. **Zgłosić nieszczelność prowadzącemu.**

5. W przypadku stwierdzenia szczelności bomby zamknąć pokrywę kalorymetru, którą należy przesunąć na wysięgniku, a następnie opuścić w dół.
6. Włączyć zasilanie kalorymetru przyciskiem umieszczonym w listwie zasilającej. Dla ustabilizowania temperaturowych warunków pracy należy odczekać 15 minut przed załączeniem cyklu pomiarowego.
7. W celu oceny stabilności warunków pomiarowych należy uruchomić testy pomiar temperatury (po uruchomieniu aplikacji - aplikację uruchomić korzystając ze skrótu na pulpicie **KL-12Mn**) w naczyniu kalorymetrycznym korzystając z menu *Test>Próba*. Na rysunku 6 przedstawiono okno aplikacji w trybie testowym.




Nr próby	Rodzaj Paliwa	Dostawca	Nr bomby	Operator	Data próby	Ciepło spalania
1	kwas benzoesowy		11508	Janusz	2000-09-13	25484
2	kwas benzoesowy				2006-09-22	23698
3	kwas benzoesowy				2006-09-25	25197
4	kwas benzoesowy				2006-09-25	24071
5	kwas benzoesowy				2006-09-25	22848
6	kwas benzoesowy				2006-09-26	23280
7	kwas benzoesowy				2006-09-26	23249
8	kwas benzoesowy				2006-09-28	24901
9	kwas bursztynowy				2006-09-29	13643
10	kwas benzoesowy	Dostawca	11701	Grzegorz	2006-10-11	26736
11	kwas benzoesowy	Dostawca	11701	Grzegorz	2006-10-11	23338
12	kwas benzoesowy	Dostawca	11701	wG + GG 22.02.2007	2007-02-22	27378
13	W10	Dostawca	11701	Witek	2007-02-22	27480

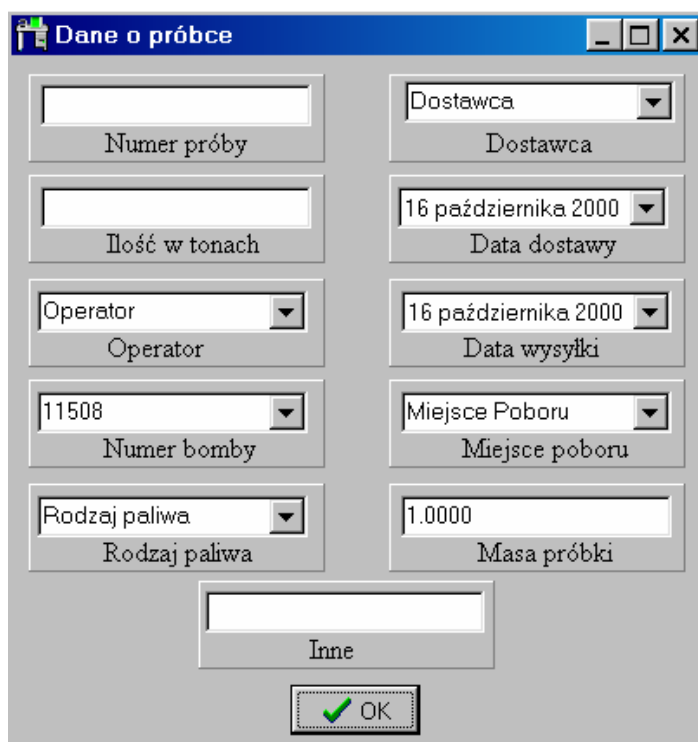
Rys. 6. Okno aplikacji w trybie testowym.

7. Będąc w trybie testowym w oknie pomiaru temperatury widoczna jest temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym. Należy uruchomić mieszadło korzystając z menu *Mieszadło>Włącz*. W przypadku gdy widoczne są duże zmiany temperatury należy odczekać do momentu ustabilizowania się temperatury (zmiany temperatury w zakresie 0,001 °C).
8. Po ustabilizowaniu się temperatury należy wyłączyć mieszadło *Mieszadło>Wyłącz*, a następnie zamknąć okno *Próba*.

3.4. Uruchomienie aplikacji i wprowadzanie danych o próbie

W celu przeprowadzenia pomiaru należy uruchomić aplikację obsługującą kalorymetr. Aplikację uruchomić korzystając ze skrótu na pulpicie *KL-12Mn*. Po uruchomieniu programu uruchomie-

nia próby można dokonać klikając na ikonę  lub wybierając opcję "Próba" z menu głównego. Po uruchomieniu próby na ekranie pojawi się okno umożliwiające wprowadzenie danych charakteryzujących uruchomioną próbę.



Rys. 7. Okno wprowadzania danych o próbce

Należy wpisać dane do poszczególnych okien dialogowych.

- do rubryki „Numer próby” wpisujemy kolejny numer próby będący kontynuacją numeracji w tabeli wyświetlanej po uruchomieniu programu,
- do rubryki „Operator” wpisujemy imię i nazwisko jednej z osób wykonujących pomiar;
- do rubryki „Masa próbki” wpisujemy dokładną masę analizowanej próbki,
- w rubryce „Rodzaj paliwa” wpisujemy symbol otrzymanej próbki lub nazwę substancji.

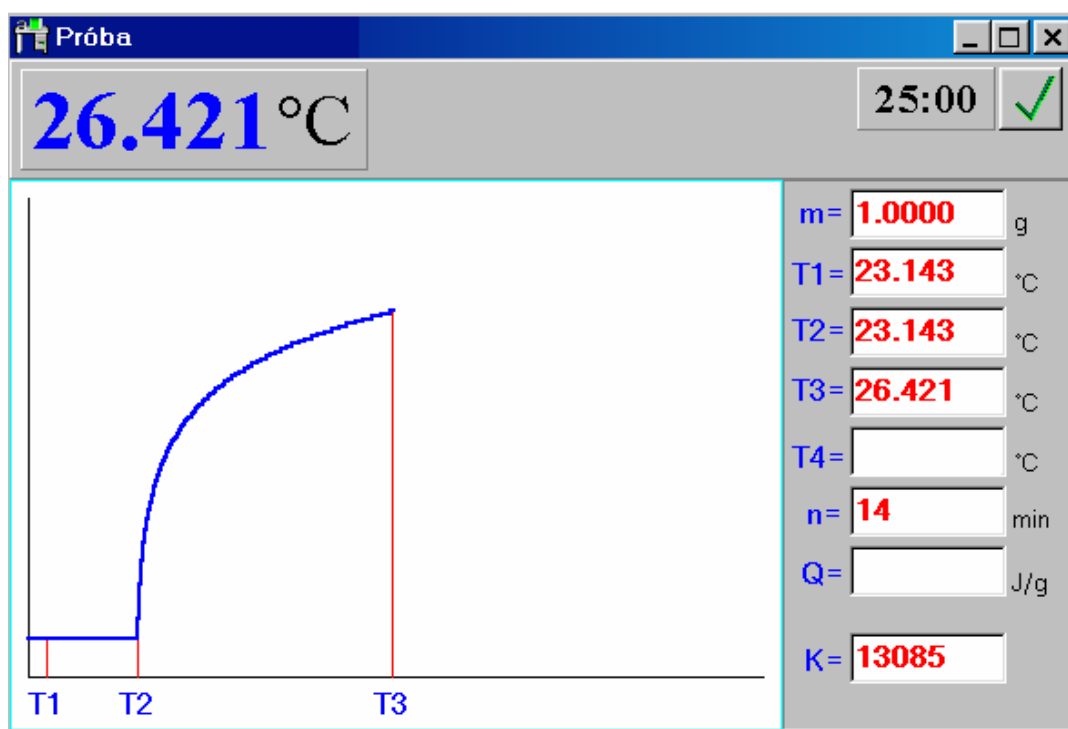
Rubryki związane z datą po kliknięciu przycisku z prawej strony okna edycyjnego udostępniają kontrolkę kalendarza. Wyboru pożądanej daty należy dokonać przez kliknięcie numeru

na karcie kalendarza. Wskazywany miesiąc możesz zmienić klikając przycisk na górnym pasku kalendarza.

Naciśnięcie klawisza [Enter] lub przycisku „OK” spowoduje zapisanie wprowadzonych danych i rozpoczęcie próby. Zamknięcie okna przez kliknięcie przycisku z krzyżykiem w prawym górnym rogu okna przerwie działanie funkcji próba.

3.5. Proces pomiaru temperatury

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



Rys.8. Okno obrazujące przebieg pomiaru kalorymetrycznego.


Z chwilą rozpoczęcia próby zostaje uruchomione mieszadło w celu wyrównania (stabilizacji) temperatury w naczyniu kalorymetrycznym.

Program rozpocznie pomiary w okresie wstępnym w minutę po ustaleniu, że wahania temperatury nie przekraczają 0.006 °C w czasie 10 s .

Okres wstępny rozpocznie się zapisem temperatury $T1$, a zostanie zakończony po upływie pięciu minut odczytem temperatury $T2$. Następnym krokiem jest uruchomienie zapłonu


próbki i tym samym rozpoczęcie okresu głównego. W tym czasie w minutowych odstępach program będzie określał czy następuje przyrost temperatury. Odczyt T3 nastąpi po określeniu maksymalnej temperatury. Od momentu określenia T3 rozpoczyna się okres końcowy. Okres końcowy trwa 5 min i zostaje zakończony odczytem T4. Jednocześnie z wyświetleniem T4 zostanie obliczone i wyświetlone ciepło spalania a nad wykresem pojawi się napis "Koniec próby". Próbę można przerwać w każdej chwili klikając przycisk z krzyżykiem w prawym górnym rogu okna, lub jednocześnie naciskając przyciski [Alt+ F4] . W ten sam sposób należy postąpić po zakończeniu próby. W przypadku gdy ciepło spalania zostało obliczone program wyświetli przed zamknięciem okna próby pytanie czy zapisać dane do bazy. Kliknięcie przycisku z napisem "OK.", spowoduje zapisanie wyników próby do bazy danych a dopiero później zamknięcie okna próby.

3.6. Przeglądanie danych szczegółowych

W celu uzyskania szczegółowych danych o zapisanej próbie należy uruchomić funkcję przeglądania szczegółowego używając do tego celu ikony . Na wyświetlonym ekranie znajdować się będą panele zawierające dane, szkic wykresu, oraz pole uwag. Pole to znajduje się w prawym dolnym rogu . Pierwsze trzy linie tekstu zapisanego w tym oknie będą drukowane na protokole analizy. Do zmiany podglądanego rekordu służy nawigator znajdujący się nad polem uwag. Poszczególne klawisze nawigatora rozpatrując kolejno od lewej powodują: ustawienie pierwszego zapisu, ustawienie poprzedniego zapisu, ustawienie następnego zapisu, ustawienie ostatniego zapisu. Zmiana bieżącego rekordu jest równoznaczna z utwaleniem ewentualnie wprowadzonych zmian .

3.7. Obliczenia wartości opalowej - opcjonalnie

Do zgromadzenia pełnych danych o badanym paliwie oprócz określenia ciepła spalania konieczne jest dokonanie obliczeń na podstawie dodatkowych danych fizykochemicznych.

Funkcja „Obliczenia” może zostać uruchomiona ikoną . W pojawiającym się oknie po lewej stronie znajdują się pola edycyjne wartości poszczególnych parametrów niezbędnych do obliczeń. Dane te należy wprowadzić z klawiatury. Rubrykę przeznaczoną do edycji można wskazać przez jej kliknięcie myszką lub przełączanie z użyciem przycisku [Tab]. Program każdorazowo po zmianie danych dokona automatycznego obliczenia wyników. Wyświetli je w polach znajdujących się po prawej stronie ekranu. Zamknięcie okna obliczeń zostanie poprzedzone pytaniem czy zapisać zmiany do bazy. Wartości współczynników Hw, Kh, P można modyfiko-

wać. Ponadto są one pamiętane przez program i po każdym uruchomieniu funkcji obliczenia zostaną wprowadzone takie i jakie zostały wprowadzone podczas poprzedniego działania funkcji.

Opis skrótów i symboli stosowanych w programie:

Wex	- zawartość wilgoci przemijającej	[%]
Wh	- zawartość wilgoci higroskopijnej	[%]
Wa	- zawartość wilgoci w próbce analitycznej	[%]
Wt	- zawartość całkowitej wilgoci w próbce	[%]
Kh	- współczynnik do obliczania zawartości wodoru w próbce analitycznej	[]
Hw	- współczynnik przeliczeniowy zawartości wodoru na wodę	[]
P	- ciepło parowania wody przy 25°C 1% zawartości	[J/g]
Ha	- zawartość wodoru w próbce analitycznej	[%]
c	- suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne	[J/g]
Aa	- zawartość popiołu w próbce analitycznej	[%]
Ar	- zawartość popiołu w stanie roboczym	[%]
Vr	- zawartość części lotnych w stanie roboczym	[%]
Va	- zawartość części lotnych w stanie analitycznym	[%]
Str	- zawartość siarki w stanie roboczym	[%]
Sta	- zawartość siarki w stanie analitycznym	[%]
Qsa	- ciepło spalania paliwa w stanie analitycznym	[J/g]
Qsr	- ciepło spalania w stanie roboczym	[J/g]
Qia	- wartość opałowa w stanie analitycznym	[J/g]
Qir	- wartość opałowa w stanie roboczym	[J/g]

Oznaczenie i sposoby obliczania oparto na normach: PN- 81/G-04513 i PN- 91/G-04510.

3.8. Czynności końcowe

1. Po dokonaniu pomiaru należy podnieść pokrywę zamykającą naczynie kalorymetryczne, odłączyć przewody z elektrod bomby, a następnie wyjąć bombę z naczynia trzymając ją początkowo za zawory a po zupełnym wynurzeniu z kalorymetru za korpus.
2. Bombę osusza się ściereczką i wypuszcza gazy spalinowe otwierając zawór wylotowy przez wkręcenie radełkowanego regulatora zaworu wylotowego, zgodnie z ruchem wskazówek zegara aż do oporu. Wypuszczanie gazów spalinowych z bomby należy wykonywać pod dygestorium.
3. Następnie bombę ustawia się na podstawce (rys. 4 poz. 2), odkręcając zakrętkę samouszczelniającą i zdejmując ją. Potem ściąga się głowicę bomby i ustawia na statywie (rys. 4 poz. 1).

4. Kolejną czynnością jest sprawdzenie zarówno w tyglu jak i w bombie czy nastąpiło całkowite spalenie paliwa. Jeżeli widoczne są niespalone cząstki próbki, to czynność oznaczania należy powtórzyć.
5. Tygiel wyjmuje się z obsady tygla w głowicy bomby. Zdejmuje się spod tulejek zaciskowych resztki nie spalonego drutu oporowego. Tygiel oraz elementy bomby (korpus i głowicę) należy wyczyścić pod bieżącą wodą korzystając ze szczoteczki. Przed czyszczeniem głowicy bomby **należy zdemontować mocowanie tygla wraz z tuleją zaciskową (szerszą)**.