



Politechnika Wroclawska

Katedra Techniki Ciepłej W9/K51

**Miernictwo i Systemy Pomiarowe – Lab.**

# **Wyznaczenie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej paliw stałych**

**Instrukcja do ćwiczenia nr 12**

*Opracował: dr inż. Elżbieta Wróblewska*

Wrocław, październik 2015 r (2020).

## 1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła spalania paliwa stałego przy użyciu bomby kalorymetrycznej.

## 2. WSTĘP

Kalorymetr jest to urządzenie do pomiaru ciepła spalania paliw stałych, takich jak torf, węgiel kamienny i brunatny, brykiety węgla brunatnego i kamiennego, koks, półkoks oraz niewybuchowych palnych substancji organicznych.

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.

Praca kalorymetru KL-12Mn oparta jest na specjalistycznym układzie elektronicznym podłączonym do komputera, odpowiedzialnego 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.

Ciepło spalania próbki paliwa jest obliczane przy użyciu następujących zależności:

$$(1)$$

gdzie:

Q – ciepło spalania próbki paliwa,

K – stała kalorymetru,

T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> – temperatury charakterystyczne bilansu,

k – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem.

$$(2)$$

gdzie:

n – liczba minut w cyklu nr 2 okresu głównego,

T<sub>1</sub>, T<sub>4</sub> – temperatury charakterystyczne bilansu.

Praca kalorymetru jest podzielona na 5 cykli pokazanych na poniższym wykresie (rys. 1).

Poszczególne cykle informują o stanie kalorymetru:

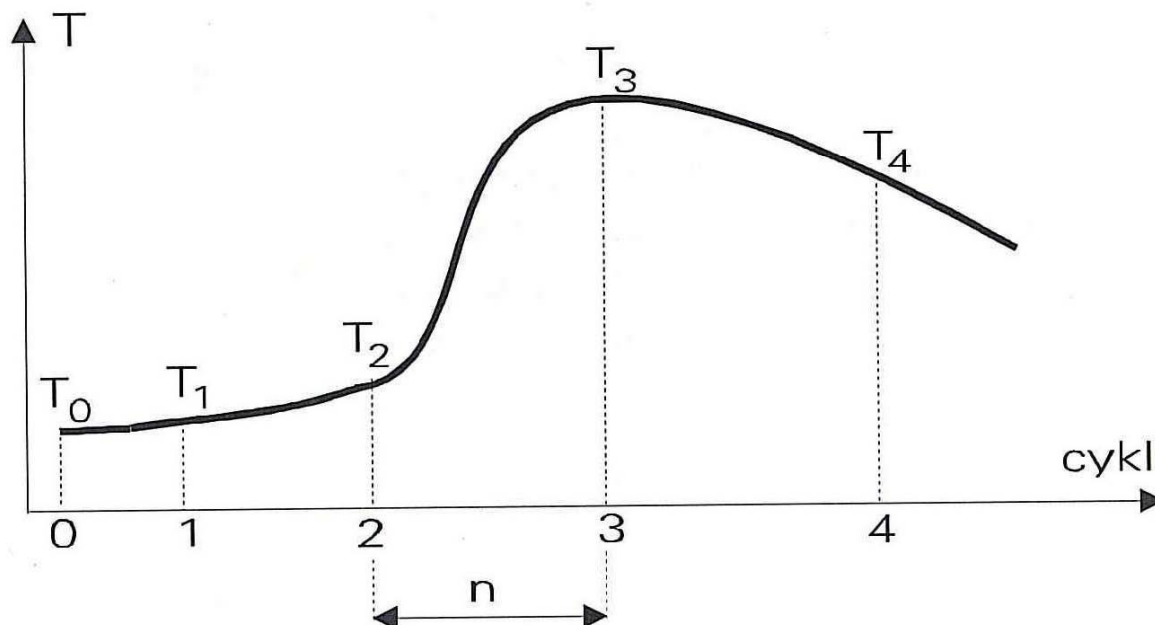
Cykl 0 – włączenie kalorymetru i ustabilizowanie temperatury wewnątrz kalorymetru (trwa ok. 2 minut).

Cykl 1 – rejestracja temperatury T<sub>1</sub> i odmierzenie odcinka czasu równego 5 minut.

Cykl 2 – rejestracja temperatury T<sub>2</sub> i zapłon próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej; trwa n-minut aż do osiągnięcia temperatury maksymalnej.

Cykl 3 – rejestracja temperatury T<sub>3</sub> (maksymalnej) i omierzenie kolejnego odcinka czasu równego 5 minut.

Cykl 4 – rejestracja temperatury T<sub>4</sub> i zakończenie pracy.

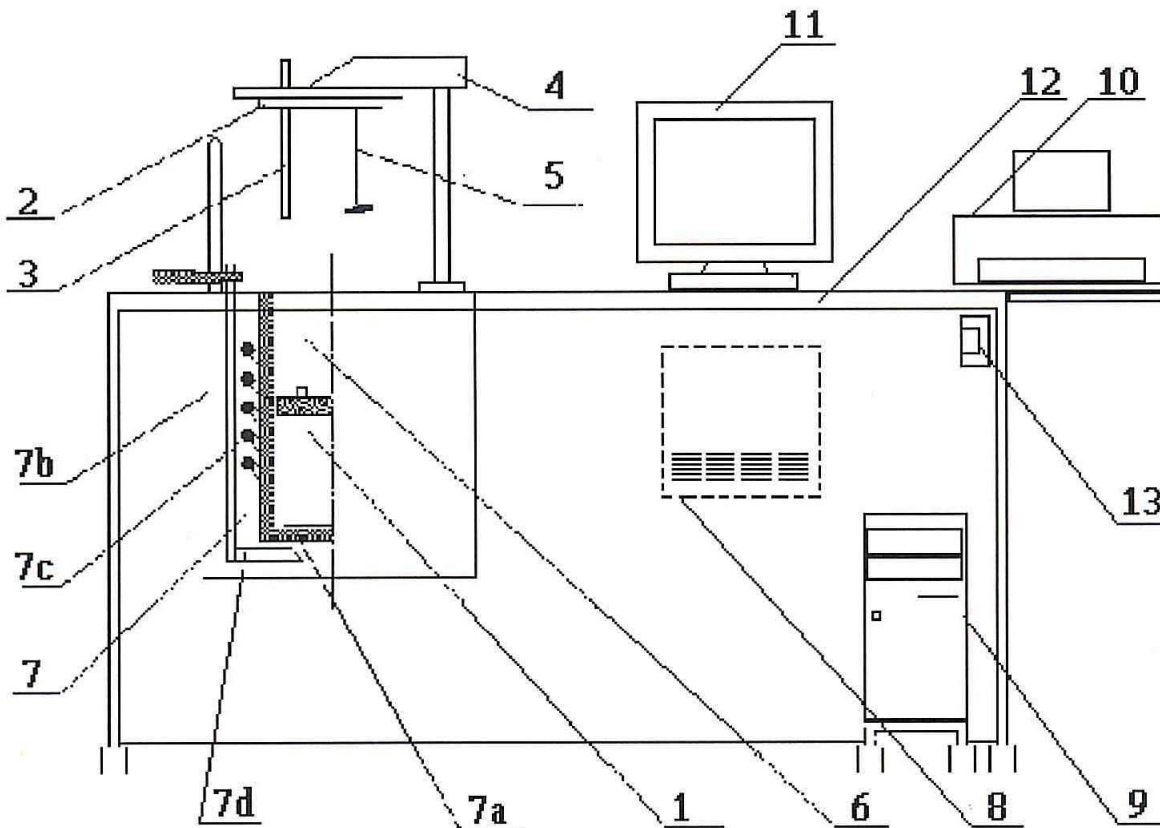


Rys. 1. Cykl pomiarowy bomby kalorymetru.

Kalorymetr po wejściu w cykl 2 zaczyna odmierzać czas jaki upływa od chwili zapłonu próbki aż do momentu, gdy program stwierdzi osiągnięcie maksymalnej temperatury w naczyniu. Następnie odmierzany zostaje kolejny odcinek czasowy i zapamiętywana jest temperatura stanu końcowego. Program oblicza ciepło spalania wyłączając jednocześnie mieszadło mechaniczne pracujące od chwili startu.

### 3. STANOWISKO POMIAROWE

Głównym elementem kalorymetru (rys. 2), pozwalającym na bezpieczne spalanie próbek paliw, jest naczynie wykonane ze stali kwasoodpornej, nazywane bombą kalorymetryczną (1). Zamknięcie bomby następuje dzięki pierścieniowej zakrętce samouszczelniającej, bez konieczności 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, który umieszczony jest w jego górnej części. Naczynie kalorymetryczne (6) znajduje się w płaszczu kalorymetru – termostacie wodnym (7) na izolującej podstawie. Zadaniem termostatu jest odizolowanie pomiaru od zewnętrznych wpływów cieplnych otoczenia. W jego przestrzeni znajduje się węzownica (7c), która służy do regulacji temperatury wody przez wprowadzenie do niej medium chłodzącego lub ogrzewającego (najlepiej wody). Obok węzownicy zainstalowane jest mieszadło ręczne (7d), które służy do wyrównania temperatury wody w płaszczu. W czasie wykonywania pomiaru wewnątrz termostatu musi być zamknięta pokrywa (2). Mieszadło mechaniczne ze śmigłem (5) napędzane jest silnikiem elektrycznym i służy do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym. Obroty tego silnika ustawione są przez producenta urządzenia. Pomiar przyrostu temperatury dokonywany jest za pomocą czujnika (3) umieszczonego w naczyniu kalorymetrycznym.



Rys. 2. Schemat stanowiska pomiarowego; 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 (7a – ścianka wewnętrzna, 7b – ścianka zewnętrzna, 7c – węzownica, 7d – mieszadło ręczne), 8 – zespół sterujący kalorymetru, 9 – komputer, 10 – drukarka, 11 – monitor komputera, 12 – stół kalorymetru, 13 – listwa zasilająca z włącznikiem.

#### 4. UŻYTKOWANIE KALORYMETRU

Pomieszczenie, w którym mają być wykonane pomiary powinno mieć stałą temperaturę w granicach 18-21°C, nie więcej niż 25°C.

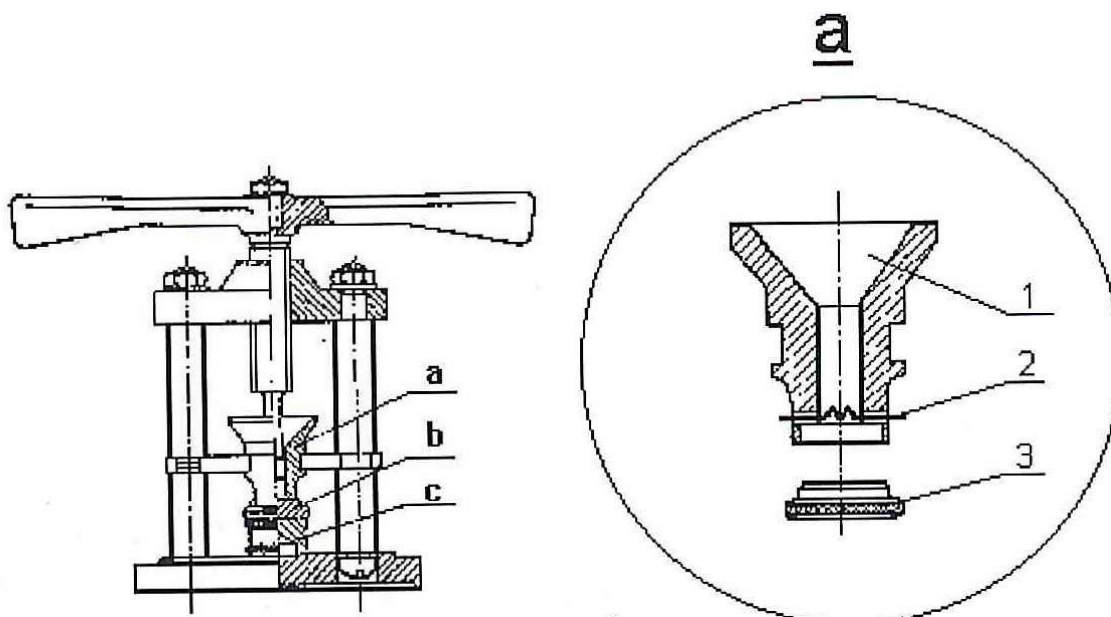
Aby wykonać właściwy pomiar należy kolejno (**UWAGA:** pkt. 1)-9)):

- 1) Ustawić przełącznik jednostek w odpowiednią pozycję i sprawdzić czy jest wprowadzona właściwa wartość stałej kalorymetru.
- 2) Przygotować pastylkę badanego paliwa.

Próbka paliwa do analizy powinna charakteryzować się ziarnistością poniżej 0,2 mm. Należy odważyć 1 g paliwa i umieścić w tyglu. Próbkę może być umieszczona w tyglu:

- a) luzem - jest to najwygodniejszy i najprostszy sposób. Zaleca się dokonywać naważenia próbki wprost w wyczyszczonym i wyprażonym tyglu. Założenie 10-12 cm drutu oporowego dokonuje się po umieszczeniu tygla w specjalnej obsadzie na rurce wlotowej w głowicy bomby kalorymetrycznej.

Pastylkę paliwa przygotowuje się używając do tego celu specjalnej praski (rys. 3).



Rys. 3. Praska do przygotowania pastylki paliwa.

Próbkę paliwa sprasowuje się w tulei (a) przy użyciu tłoka i śruby. Od dołu tuleja formująca jest zamknięta dnem w postaci łatwo usuwalnej wkładki (b i 3). Wkładka spoczywa na wysuwanej spod praski podporze (c). W górnej części znajduje się wsyp paliwa (1). W celu wykonania pastylki należy wykręcić z tulei tłok i wyjąć tuleję formującą. Następnie należy nałożyć drucik oporowy (2), zamknąć i docisnąć spód tulei wkładką. W następnym kroku należy wsypać sproszkowane paliwo, osadzić tuleję w prasce na ruchomej poprzeczce, wsunąć podporę pod wkładkę i do oporu wkręcić tłok. Po uformowaniu pastylki należy wysunąć podporę i dokręcić tłok aż do jej wypadnięcia (pastylki).

b) w postaci uformowanej pastylki – przy formowaniu pastylki w prasce należy wprasować w nią środkową część zważonego wcześniej drutu oporowego (10-12 cm) i ponownie zważyć razem z drutem.

c) w woreczku kolodionowym – woreczek kolodionowy należy uprzednio zważyć.

d) w bibułce – bibułkę należy uprzednio zważyć, następnie opakować w nią próbkę paliwa, ponownie zważyć, następnie związać i owinąć odważonym drutem oporowym (10-12 cm). Bibułka nie powinna zawierać siarki ani nie powinna być sklejana lub zadrukowana. Jeżeli ciepło spalania bibułki nie jest znane, to należy je oznaczyć dla każdej posiadanej partii w odpowiedni sposób.

Końce drutu oporowego należy zamocować na elektrodach przez podniesienie tulejek zaciskowych, wsunięcie końcówek drutu w nacięcia elektrod i nasunięcie z powrotem zacisków. Z elektrod należy usunąć ewentualne pozostałości po wcześniej przeprowadzonych próbach. Nieprawidłowe przyleganie drutu oporowego do elektrod może skutkować tworzeniem łuku elektrycznego, który zniekształca w istotny sposób wynik pomiaru.

3) Przygotować badaną próbkę i naczynie kalorymetryczne

Do naczynia kalorymetrycznego wlewa się wodę destylowaną o takiej temperaturze, aby po wykonaniu pomiaru temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym była, o ile to możliwe, o tyle wyższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetrycznym, o ile przed pomiarem była od niej niższa. Warunek ten można spełnić, jeśli w naczyniu kalorymetrycznym przed pomiarem woda miała temperaturę o 1-1,5°C niższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetru. Ilość wody w naczyniu kalorymetrycznym powinna być tak dobrana, aby zawory wystające z głowicy bomby zanurzone były do około 2/3 wysokości zaworu wylotowego. Warunek ten jest spełniony przy użyciu 2,7 dm<sup>3</sup> wody.

Naczynie kalorymetryczne wraz z wodą przenosi się za pomocą uchwytów i ustawia w płaszczu kalorymetru na znajdującej się na dnie podstawce izolacyjnej. Naczynie kalorymetryczne należy ustawić w takiej pozycji, aby wycięcie znajdujące się na jego obrzeżu znajdowało się na wprost wyjścia przewodów zapłonowych ze ściany wewnętrznej płaszcza.

Do korpusu bomby należy wlać za pomocą pipety 2 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie głowicę bomby wraz z próbką należy przenieść ostrożnie ze statywu, połączyć z korpusem i zamknąć szczelnie bombę przez dokręcenie zakrętki samouszczelniającej.

W kolejnym kroku należy napełnić bombę tlenem do ciśnienie 2,5 MPa±0,2 Mpa (25±2 kG/cm<sup>2</sup>).

**WYKONAĆ W OBECNOŚCI PROWADZĄCEGO!** W celu napełnienia bomby tlenem należy wykonać następujące czynności:

- odkręcić z zaworu wlotowego (3) bomby nakrętkę zamykającą,
- do zwolnionego zaworu wlotowego wkręcić wolny koniec rurki łącznikowej,
- otworzyć zawór wylotowy (2) bomby przez wkręcenie regulatora zaworu wykonując obroty zgodnie z ruchem wskazówek zegara,
- uregulować, po otworzeniu 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 napełnia się tlenem 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 zawory wlotowego bomby, a na to miejsce wkręcić nakrętkę zamykającą zawór wlotowy.

4) Wprowadzić bombę kalorymetryczną do naczynia kalorymetrycznego, a następnie nałożyć na elektrody końcówki przewodów od zapłonu.

5) Zamknąć kalorymetr pokrywą, którą należy przesunąć na wysięgniku, a następnie opuścić w dół.

6) Jeśli przewody są odłączone od sterownika, to należy je podłączyć.

7) Włączyć zasilanie kalorymetru przyciskiem umieszczonym w listwie zasilającej. Dla ustabilizowania temperaturowych warunków pracy należy odczekać 15 minut przez załączeniem cyklu pomiarowego.

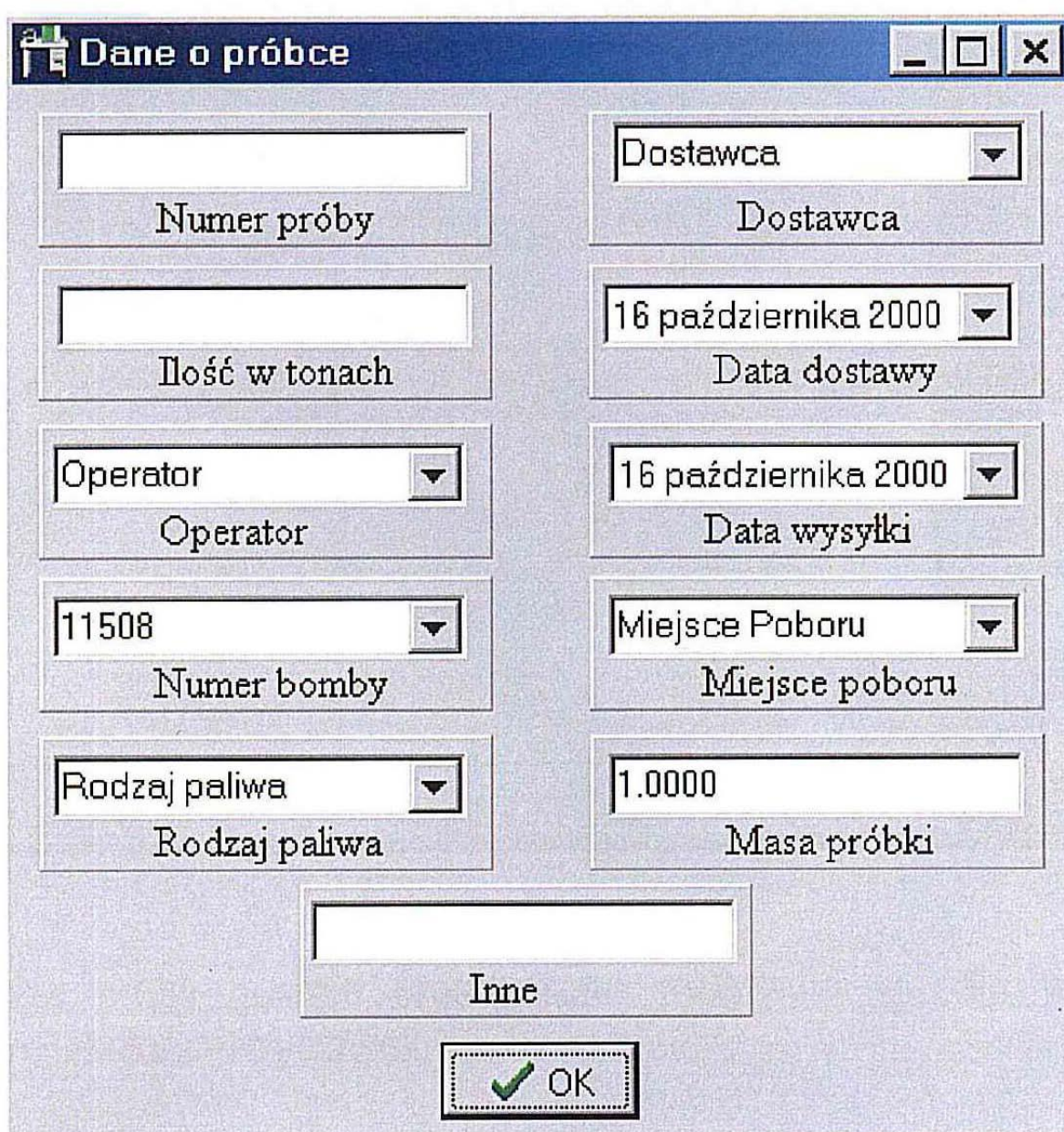
W celu oceny stabilności warunków pomiarowych należy uruchomić testowy pomiar temperatury w naczyniu kalorymetrycznym. W tym celu należy uruchomić aplikację korzystając ze skrótu na pulpicie KL-12Mn i korzystając z menu wybrać *Test>Próba*.

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 temp. w zakresie 0,001°C)  
Po ustabilizowaniu się temperatury należy wyłączyć mieszadło *Mieszadło>Wyłącz* i zamknąć okno *Próba*.

8) Uruchomić pomiar

W celu przeprowadzenia pomiaru należy uruchomić aplikację obsługującą kalorymetr (skrót KL-12Mn na pulpicie). Uruchomienie próby może nastąpić po kliknięciu ikony lub wybraniu opcji „Próba” z menu głównego. Po uruchomieniu próby na ekranie pojawi się okno umożliwiające wprowadzenie danych charakteryzujących uruchomioną próbę (rys. 4).



The image shows a software dialog box titled "Dane o próbce" (Sample Data). It contains several input fields and dropdown menus arranged in two columns. The fields are: "Numer próby" (empty), "Ilość w tonach" (empty), "Operator" (dropdown menu), "Numer bomby" (11508), "Rodzaj paliwa" (dropdown menu), "Dostawca" (dropdown menu), "Data dostawy" (16 października 2000), "Data wysyłki" (16 października 2000), "Miejsce poboru" (dropdown menu), and "Masa próbki" (1.0000). At the bottom, there is an "Inne" field and an "OK" button with a green checkmark icon.

Rys. 4. Okno dialogowe umożliwiające wprowadzanie danych charakteryzujących próbę.

Należy wprowadzić dane do poszczególnych okien dialogowych:

- do rubryki „Numer próby” wpisujemy kolejny numer próby będący kontynuacją numeracji w

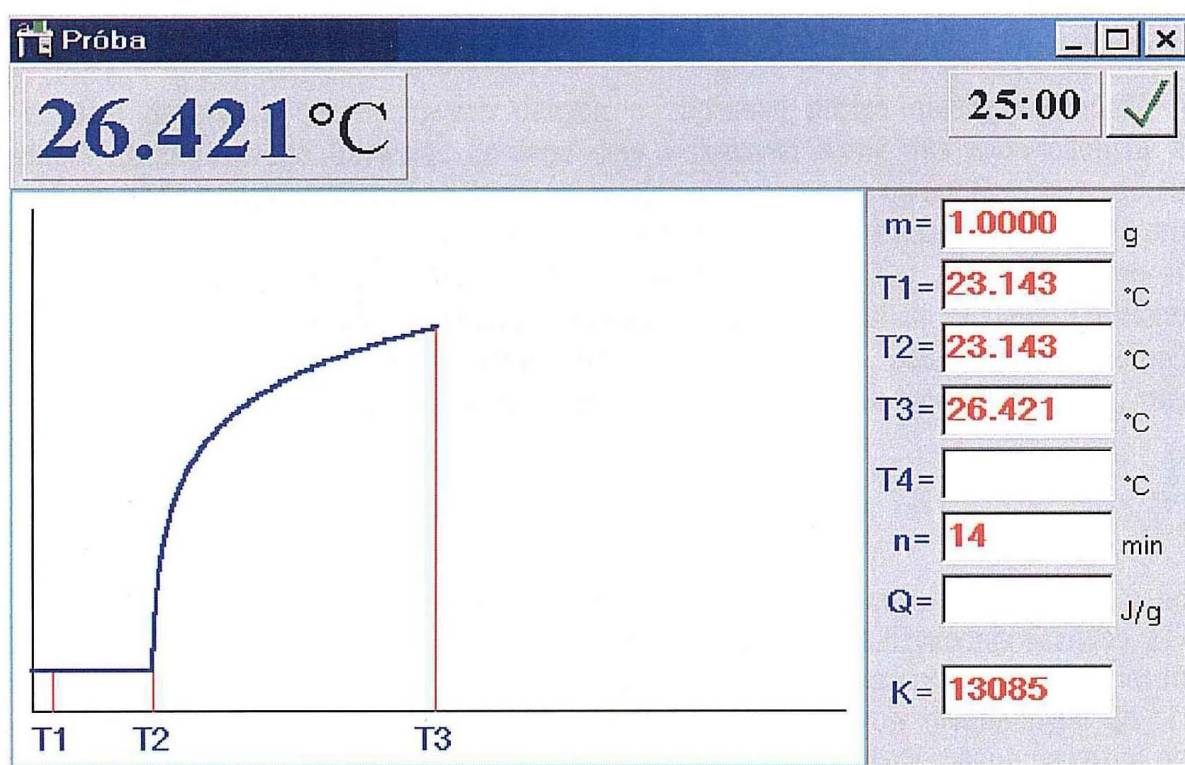
tabeli wyświetlanej po uruchomieniu programu,

- do rubryki „Operator” wpisujemy imię i nazwisko jednej z osób wykonujących pomiar,
- do rubryki „Masa próbki” wpisujemy dokładną masę analizowanej próbki,
- do rubryki „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 można zmienić klikając przycisk na górnym pasku kalendarza.

## 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. 5).



Rys. 5. Okno wskazujące aktualnie odczytywane parametry próby.

Z chwilą rozpoczęcia próby zostaje uruchomione mieszadło w celu stabilizacji temperatury w naczyniu kalorymetrycznym. Program rozpocznie pomiary w okresie wstępnym po minucie od ustalenia, że wahania temperatury nie przekraczają  $0,006^{\circ}\text{C}$  w czasie 10s.

Okres wstępny rozpocznie się zapisem temperatury T1, a zostanie zakończony po upływie pięciu minut odczytem temperatury T2. Następnie uruchomiony zostanie zapłon próbki i tym samym rozpoczęty okres główny. 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 trwający 5 min i



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 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 „NP.” spowoduje zapisanie wyników próby do bazy danych, a dopiero później zamknięcie okna próby.

## 9) Czynności końcowe

Po dokonaniu pomiaru i zapisaniu wyników pomiarów w bazie danych, należy podnieść pokrywę zamykającą naczynie kalorymetryczne, odłączyć przewody z elektrod bomb, a następnie wyjąć bombę z naczynia trzymając ją początkowo za zawory, a po zupełnym wynurzeniu z kalorymetru, za korpus.

Bombę należy osuszyć ściereczką i wypuścić gazy spalinowe otwierając zawór wylotowy przez wkręcenie radełkowanego regulatora zaworu wylotowego, zgodnie z ruchem wskazówek zegara, aż do oporu. Wypuszczenie gazów spalinowych z bomb należy wykonywać w dygestorium.

Następnie bombę ustawia się na podstawce, odkręca zakrętkę samouszczelniającą i zdejmuje ją. Potem ściąga się głowicę bomb i ustawia na statywie. Kolejną czynnością jest sprawdzenie w tyglu i bombie, czy nastąpiło całkowite spalanie paliwa. Jeżeli widoczne są niespalone cząstki próbki, to czynność oznaczania należy powtórzyć.

Tygiel wyjmuje się z obsady tygla w głowicy bomb. Zdejmuje się spod tulejek zaciskowych resztki niespalonego drutu oporowego. Tygiel oraz elementy bomb (korpus i głowicę) należy wyczyścić pod bieżącą wodą korzystając ze szczoteczki. Przed czyszczeniem głowicy bomb należy zdemontować mocowanie tygla wraz z tuleją zaciskową (szerszą).

## 6. ZADANIA DO WYKONANIA

- należy przygotować próbkę i stanowisko pomiarowe zgodnie z pkt. 1)-9) a następnie przystąpić do wykonania pomiaru,
- wykonać odczyt i zanotować w arkuszu pomiarowym aktualną temperaturę w naczyniu kalorymetrycznym (w trakcie wykonywania CAŁEGO pomiaru, np. co pół minuty),
- po zakończeniu próby zapisać w protokole parametry wskazane po prawej stronie okna dialogowego,
- na podstawie zapisanych danych pomiarowych narysować i opisać wykres zmian temperatury w funkcji czasu,
- na podstawie uzyskanych danych obliczyć ciepło spalania próbki paliwa (wg (1)) i poprawkę na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem k (wg (2)),
- sformułować wnioski.

### **Opis skrótów i symboli stosowanych w programie:**

W<sub>ex</sub> – zawartość wilgoci przemijającej, %

W<sub>h</sub> – zawartość wilgoci higroskopijnej, %

W<sub>a</sub> – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %

W<sub>t</sub> – zawartość całkowitej wilgoci w próbce, %

K<sub>h</sub> – współczynnik do obliczania zawartości wodoru w próbce analitycznej, -

H<sub>w</sub> – współczynnik przeliczeniowy zawartości wodoru na wodę, -

P – ciepło parowania wody przy 25°C 1% zawartości, J/g

H<sub>a</sub> – zawartość wodoru w próbce analitycznej, %

c – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J/g

A<sub>a</sub> – zawartość popiołu w próbce analitycznej, %

A<sub>r</sub> – zawartość popiołu w stanie roboczym, %

V<sub>r</sub> – zawartość części lotnych w stanie roboczym, %

V<sub>a</sub> – zawartość części lotnych w stanie analitycznym, %

S<sub>r</sub> – zawartość siarki w stanie roboczym, %

S<sub>a</sub> – zawartość siarki w stanie analitycznym, %

Q<sub>sa</sub> – *ciepło spalania* paliwa w stanie analitycznym, J/g

Q<sub>sr</sub> – ciepło spalania w stanie roboczym, J/g

Q<sub>ia</sub> – wartość opałowa w stanie analitycznym, J/g

Q<sub>ir</sub> – wartość opałowa w stanie roboczym, J/g

### **Literatura**

*Instrukcja do ćwiczenia została opracowana na podstawie instrukcji obsługi kalorymetru KL-12Mn dołączonej do Stanowska pomiarowego przez PRECYZJA-BIT*

