

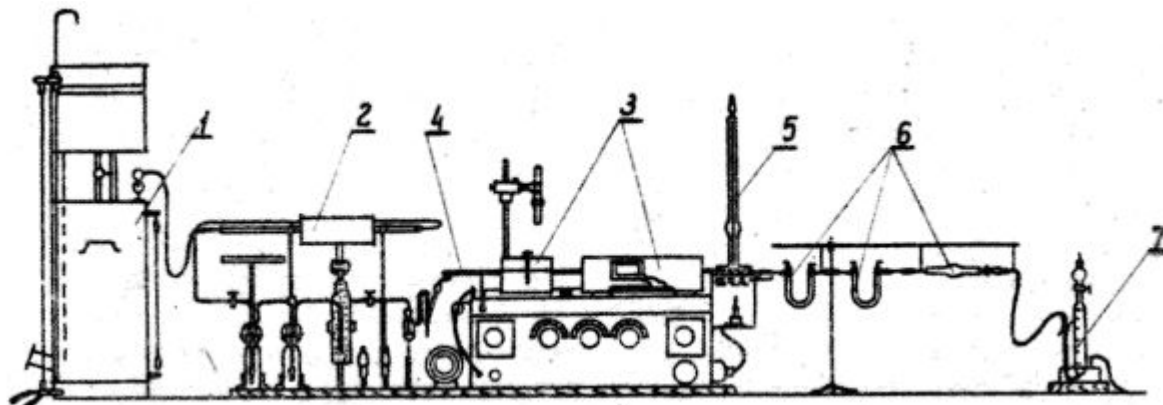
PRACOWNIA PALIW STAŁYCH

**Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Akademia Górniczo - Hutnicza**

2009

OZNACZENIE ZAWARTOŚCI WĘGLA I WODORU

Zasada oznaczenia węgla i wodoru polega na ilościowym spalaniu w strumieniu tlenu określonej masy badanego paliwa, w obecności katalizatora i utleniacza, pochłonięciu utworzonej wody i dwutlenku węgla w odpowiednich absorbentach, oraz wagowym określeniu CO_2 i H_2O . Dwutlenek węgla jest absorbowany w wapnie sodowanym, zaś woda w bezwodnym chlorku wapnia.



Rys. 1 Zestaw aparatury do oznaczania węgla i wodoru:

1- zbiornik na tlen, 2- kolumna oczyszczająca tlen, 3- piec (od lewej piec ruchomy, z prawej stały), 4- rurka kwarcowa, 5- termometr, 6- absorbery, 7- naczynko kontrolne.

Przyrządy:

1. waga analityczna
2. zasobnik na tlen
3. podgrzewacz elektryczny z rurą kwarcową
4. płuczka z kwasem siarkowym
5. płuczka z ługiem potasowym
6. naczynko osuszające z CaCl_2
7. naczynko kontrolujące dla tlenu z kwasem siarkowym
8. U – rurka osuszająca „A”
9. piec do spalania typu „Combi 55”
10. stabilizator temperatury z termometrem
11. rurka kwarcowa do spalań z korkiem gumowym
12. U – rurki do absorbowania wody
13. U – rurki do absorbowania dwutlenku węgla
14. eudiometr wg Kumpana
15. podstawa na łódeczkę do spalań
16. łódeczka porcelanowa do spalań
17. pręt do łódeczki
18. szczypce laboratoryjne
19. eksykator

Wykonanie ćwiczenia:

1. Włączyć do sieci piec „Combi 55” i ustawić wszystkie trzy jego gałki w położeniu 1.
2. W uprzednio wyprażonej i zważonej na wadze analitycznej łódeczce porcelanowej odważyć badane paliwo o masie 0,1000 gram rozprowadzając je równomiernie wzdłuż całej łódeczki.
3. Zważyć na wadze analitycznej zamknięte U – rurki absorbujące wodę i dwutlenek węgla.
4. Podłączyć je do aparatury wg kolejności podanej na schemacie.
5. Łódeczkę z próbką włożyć do rury kwarcowej w oznaczone położenie, gdy piec osiągnie odpowiednią temperaturę.
6. Zamknąć rurkę kwarcową przy pomocy korka gumowego.

7. Otworzyć kolejno wszystkie kurki w U-rurkach szklanych, po czym przepuścić tlen regulując jego dopływ tak, aby uzyskać natężenie przepływu 50 - 70 cm³/min, (co odpowiada 2 - 3 pęcherzyki tlenu na sekundę w płuczce kontrolnej).
8. Nasuwać wolno na łódeczkę umieszczoną w rurze kwarcowej piec ruchomy w kierunku pieca stałego z prędkością 1cm/min.
9. Spalanie trwa 20 minut licząc od czasu całkowitego nasunięcia pieca na łódeczkę.
10. Po upływie 20 minut zamknąć dopływ tlenu.
11. Zamknąć kolejno wszystkie kurki szklane w aparaturze.
12. Wyjąć korek gumowy z rury kwarcowej, a następnie przy pomocy pręta i szczypiec laboratoryjnych wyjąć z rury kwarcowej łódeczkę na podstawkę i umieścić ją wraz z podstawką w eksykatorze.
13. Odłączyć od aparatury U – rurki absorbujące wodę i dwutlenek węgla i zważyć je na wadze analitycznej.
14. Po zważeniu U – rurki należy podłączyć do aparatury wg kolejności podanej na schemacie.

Obliczenie wyników

Zawartość węgla całkowitego w próbce analitycznej paliwa oblicza się wg następującego wzoru:

$$C_t^a = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,2729}{m} \cdot 100\%$$

gdzie:

m – masa paliwa, g

m₁ – masa absorbera do dwutlenku węgla przed wykonaniem oznaczenia, g

m₂ – masa absorbera do dwutlenku węgla po wykonaniu oznaczenia, g

0,2729 – współczynnik do przeliczenia dwutlenku węgla na węgiel (czyli $\frac{12,011}{44,0098}$).

Zawartość wodoru całkowitego w próbce analitycznej paliwa oblicza się według następującego wzoru:

$$H_t^a = \frac{(m_4 - m_3) \cdot 0,1119}{m} \cdot 100\%$$

gdzie:

m – masa paliwa, g

m₃ – masa absorbera do wody przed wykonaniem oznaczenia, g

m₄ – masa absorbera do wody po wykonaniu oznaczenia, g

0,1119 – współczynnik do przeliczenia wody na wodór (czyli $\frac{2,0158}{18,015}$).

Zawartość wodoru w próbce analitycznej paliwa oblicza się wg wzoru:

$$H^a = H_t^a - 0,1119W_h$$

gdzie:

H_t^a - zawartość wodoru całkowitego w próbce analitycznej paliwa, %

W_h - zawartość wilgoci w węglu powietrzno-suchym, %

OZNACZENIE CIEPŁA SPALANIA Q_s^a I OBLICZANIE WARTOŚCI OPALOWEJ Q_i^a PALIW STAŁYCH

Oznaczenie ciepła spalania paliw stałych polega na całkowitym i zupełnym spalaniu określonej masy paliwa, umieszczonej w tygielku bomby kalorymetrycznej w atmosferze tlenu pod zwiększonym ciśnieniem i zmierzeniu efektu cieplnego w kalorymetrze.

Na efekt cieplny Q wydzielony w bombie kalorymetrycznej składają się:

1. ciepło spalania masy paliwa
2. ciepło spalania drutu oporowego
3. ciepło tworzenia kwasów azotowego i siarkowego z azotu i siarki zawartych w paliwie.

Ogólnie efekt cieplny Q powstały w bombie kalorymetrycznej oblicza się według następującego wzoru:

$$Q = K (\Delta t - k), J \quad (1)$$

gdzie:

K – pojemność cieplna kalorymetru, $J/^{\circ}C$

Δt – przyrost temperatury wody w kalorymetrze w okresie głównym, $^{\circ}C$

k – poprawka na wymianę ciepła z płaszczem wodnym kalorymetru, $^{\circ}C$

Poprawkę k oblicza się z bilansu cieplnego naczynia kalorymetrycznego w okresie początkowym i końcowym, na podstawie zmian temperatury w okresie głównym pomiaru.

$$k = 0,5 (a_1 + a_2) + (n - 1) a_2 \quad (2)$$

gdzie:

a_1 – średni przyrost temperatury na minutę w okresie początkowym, $^{\circ}C$

a_2 – średni przyrost temperatury na minutę w końcowym okresie pomiarowym, $^{\circ}C$

n – liczba 1 minutowych przedziałów w okresie głównym.

UWAGA: Ostatni odczyt temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym w początkowym okresie pomiarowym jest równocześnie pierwszym odczytem okresu głównego ($t_{pk}=t_{g0}$), natomiast ostatni odczyt temperatury okresu głównego jest jednocześnie pierwszym odczytem okresu końcowego ($t_{gk}=t_{k0}$).

Ciepło spalania paliwa stałego w stanie analitycznym Q_s^a oblicza się następująco:

$$Q_s^a = \frac{Q - \Sigma k_1}{m}, \text{ kJ/kg} \quad (3)$$

gdzie:

m – masa paliwa, g

Σk_1 – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J

$$\Sigma k_1 = Q_1(m_1 - m_2) + \left\{ \frac{Q}{m} f + (94,20 \cdot S_c^a + 41,80 \cdot N^a) \right\} m \quad (4)$$

gdzie:

Q_1 – ciepło spalania drutu oporowego, kJ/kg

m_1 – masa drutu oporowego przed spalaniem, g

m_2 – masa drutu oporowego po spalaniu, g

Q – efekt cieplny powstały w bombie kalorymetrycznej, J

m – masa paliwa, g

f – współczynnik dla węgla kamiennego $f = 0,0015$, dla antracytu, koksu i półkoksu $f = 0,001$

S_c^a – zawartość siarki palnej w próbce analitycznej paliwa, %

N^a – zawartość azotu w próbce analitycznej paliwa, %

94,20 – ciepło tworzenia kwasu siarkowego, powstałego przy spalaniu, odpowiadające zawartości 1% siarki w paliwie analitycznym, kJ/kg

41,80 – umowne ciepło syntezy i rozpuszczania kwasu azotowego powstałego przy spalaniu, odpowiadające zawartości 1% azotu w paliwie analitycznym, kJ/kg

Pojemność cieplną kalorymetru K oznacza się doświadczalnie przez spalanie w bombie kalorymetrycznej odważki substancji wzorcowej, tzw. wzorca termochemicznego o znanym cieple spalania na przykład: kwasu benzoowego (C_6H_5COOH , o cieple spalania $Q_s = 26460,6$ J/kg).

Wartość opałową paliwa stałego w stanie analitycznym Q_i^a oblicza się według następującego wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,54(8,94H^a + W^a), \quad \text{kJ/kg} \quad (5)$$

gdzie:

H^a – zawartość wodoru w próbce analitycznej, %

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %

24,54 – 1/100 ciepła parowania wody, $r = 2454$ kJ/kg w temperaturze 20°C

8,94 – współczynnik liczbowy, wynika z dokładnej wartości masy atomowej wodoru, równej 1,008

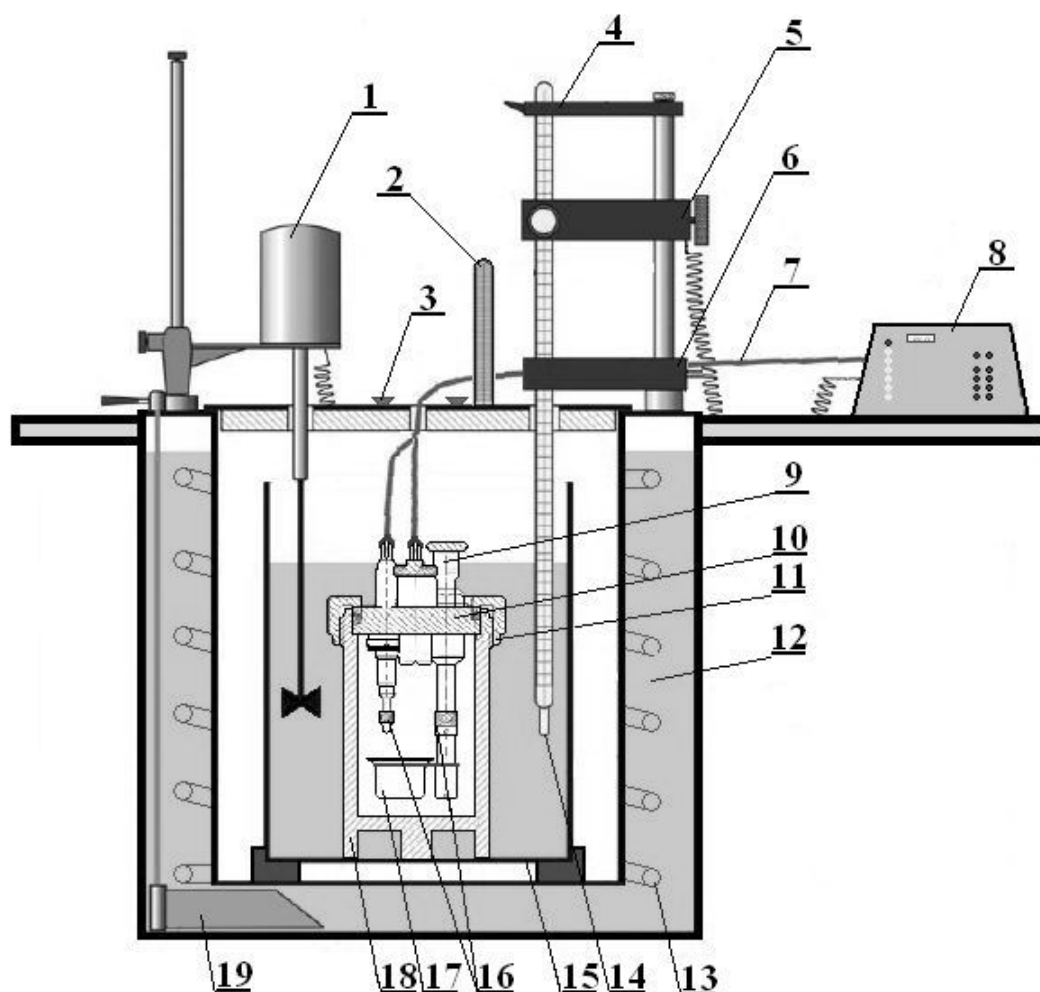
Przyrządy oraz sprzęt laboratoryjny:

1. Zestaw kalorymetryczny
2. Waga analityczna
3. Prasa do wykonywania pastylek
4. Butla gazowa z tlenem i reduktorami
5. Cylindry miarowe
6. Kolba z wodą destylowaną
7. Drut oporowy (zapłonowy)

Wykonanie pomiaru:

1. Zważyć na wadze analitycznej drucik oporowy (zapłonowy).
2. Sporządzić przy pomocy prasy pastylkę z badanego węgla kamiennego wprasowując w nią równocześnie uprzednio zważony drucik oporowy.
3. Zważyć na wadze analitycznej pastylkę wraz z wprasowanym drucikiem oporowym.
4. Tak przygotowaną próbkę do oznaczenia Q_s^a umieścić w tygielku 17 w bombie kalorymetrycznej wg Rys.2.

5. Końcami drucika oporowego połączyć obie elektrody 16.
6. Na dno korpusu bomby kalorymetrycznej wlać 5 ml wody destylowanej.
7. Zakręcić bombę kalorymetryczną przy pomocy nakrętki 11.
8. Napełnić bombę kalorymetryczną poprzez zawór zwrotno – wlotowy 9, tlenem pod ciśnieniem $2,5 \pm 0,2$ MPa
9. Naczynie kalorymetryczne 15 napełnić wodą w ilości 2700 g, której temperatura powinna być o $0,5^{\circ}\text{C}$ niższa w stosunku do temperatury wody w płaszczu kalorymetru 12 mierzonej przy pomocy termometru 2.
10. Napełnioną uprzednio tlenem bombę kalorymetryczną włożyć do wody, w naczyniu kalorymetrycznym 15.
11. Włożyć do wody w naczyniu kalorymetrycznym mieszadło elektryczne 1 oraz termometr 14
12. Elektrody połączyć ze źródłem prądu.
13. Sprawdzić czy bomba kalorymetryczna nie dotyka ścianek naczynia kalorymetrycznego, mieszadła elektrycznego 1, względnie termometru 14, a następnie założyć pokrywę zewnętrzną 3.
14. Przygotowany do pomiaru zestaw włączyć do prądu, załączając kolejne przełączniki na pulpicie sterowniczym odpowiadające za: zasilanie, mieszadło elektryczne, podświetlenie skali termometru, oraz sygnał dźwiękowy.
15. Po pięciu minutach rozpocząć pomiar kalorymetryczny (odczytywanie temperatury, co 1 minutę przy pomocy termometru 14), który dzieli się na trzy okresy:
I okres początkowy, w którym wykonać należy odczyt zerowy i pięć odczytów początkowych w odstępie, co jedna minutę. Po tym okresie próbkę badanego paliwa zapala się przy pomocy urządzenia zapłonowego.
II okres główny, który charakteryzuje się dużym przyrostem temperatury w stosunkowo krótkim czasie. Jako ostatni odczyt tego okresu należy przyjąć pierwszy odczyt najwyższej temperatury
III okres końcowy, który następuje bezpośrednio po okresie głównym, trwa pięć minut i składa się z pięciu odczytów temperatury.
16. Po odczytaniu ostatniej temperatury okresu końcowego wyłączyć kolejno przełączniki na pulpicie sterowniczym. Wyjąć z wody mieszadło elektryczne 1, termometr 14 oraz bombę kalorymetryczną. Opróżnić z wody naczynie kalorymetryczne 15 i wytrzeć go dokładnie do sucha.
17. Uwolnić gazy spalinowe z bomby kalorymetrycznej poprzez zawór wylotowy.
18. Odkręcić nakrętkę 11, wyjąć z korpusu 18 głowicę 10, sprawdzić czy próbka paliwa całkowicie uległa spaleni, usunąć ewentualne resztki nieopalonego drucika zapłonowego, które należy zważyć.



Rys. 2. Zestaw kalorymetryczny

1. Mieszadło mechaniczne
2. Termometr w płaszczu wodnym kalorymetru
3. Pokrywa kalorymetru
4. Prowadnica termometru
5. Okular do odczytu temperatury z podświetlaniem
6. Wibrator termometru
7. Przewód zasilający bombę
8. Pulpit sterowniczy
9. Zawór zwrotny wlotowy do tlenu
10. Głowica bomby
11. Nakrętka samouszczelniająca
12. Płaszcz wodny kalorymetru
13. Wężownica
14. Termometr kalorymetryczny
15. Naczynie kalorymetryczne
16. Zaciski elektrod utrzymujące drucik oporowy
17. Tygielek stalowy
18. Korpus bomby
19. Mieszadło ręczne

WYKONANIE SPRAWOZDANIA

1. Sprawozdanie rozpoczyna się tabelką w której znajdują się następujące pola:
 - temat ćwiczenia,
 - nazwisko i imię osoby wykonującej ćwiczenie,
 - wydział, kierunek, rok,
 - data wykonania ćwiczenia,
 - ocena.
2. Obliczenia tzn. podstawienie wartości do wzorów, wynik, jednostka.
3. Wykres zmian temperatury w funkcji czasu $t=f(\tau)$ z wyszczególnieniem okresu początkowego, głównego i końcowego,
4. Sprawozdanie zakończone powinno być krótkimi wnioskami.
5. Sprawozdania bez załączonych podpisanych wyników nie będą przyjmowane.

UWAGA: Sprawozdania muszą być napisane odręcznie, dopuszcza się jedynie utworzenie wykresu na komputerze.

ZAGADNIENIA

1. Rodzaje paliw, ich podział i charakterystyka.
2. Definicje: paliwa, spalanie, temperatura spalania, ciepło spalania, wartość opałowa.
3. Spalanie paliw (reakcje, stosunki nadmiaru powietrza, produkty spalania).
4. Metody oznaczenia ciepła spalania i wartości opałowej paliw (obliczeniowe oraz doświadczalne).
5. Analiza techniczna i elementarna węgla kamiennego, rodzaje stanów węgla.
6. Bilans cieplny kalorymetru.
7. Typy węgla wg PN-82/G-97002
8. Wilgoć w węglu kamiennym, substancja mineralna i popiół, części lotne, zdolność spiekania RI (Rogi) wg PN-81/G-04518, zawartość węgla i wodoru, siarka w węglu kamiennym, azot i tlen w węglu kamiennym.

LITERATURA:

1. Notatki z wykładów,
2. Słupek S. , Nocoń J., Buczek A. : Technika Ciepłna – ćwiczenia obliczeniowe,
3. Pawlik T., Słomska I.: Technika Ciepłna,
4. Kulesza J. (autor wiodący): Pomiary cieplne cz. I,
5. Kordylewski W.: Spalanie i Paliwa,
6. praca zb. pod red. Kotlewskiego F.: Pomiary w technice cieplnej.