

P O L I T E C H N I K A Ł Ó D Z K A
I N S T Y T U T E L E K T R O E N E R G E T Y K I
ZAKŁAD ELEKTROWNI, SIECI I SYSTEMÓW ELEKTROENERGETYCZNYCH

OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA WĘGLA
ZA POMOCĄ KALORYMETRU
INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

Opracowanie: dr inż. Tomasz Kotlicki

ŁODŹ 2007

Spis treści

1.	Wprowadzenie	3
1.1.	Skład paliw stałych	3
1.2.	Podstawowe wielkości charakteryzujące węgle energetyczne i sposoby ich wyznaczania	5
1.2.1.	Zawartość wilgoci	9
1.2.2.	Oznaczanie zawartości popiołu	10
1.2.3.	Oznaczanie zawartości części lotnych	10
1.2.4.	Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej	10
1.2.5.	Oznaczanie zawartości siarki	11
1.3.	Wyznaczanie ciepła spalania za pomocą kalorymetru statycznego	12
1.3.1.	Teoretyczne podstawy pomiaru kalorymetrycznego	12
1.3.2.	Pomiar temperatury w kalorymetrze	13
1.3.3.	Rozwiązanie równania bilansu cieplnego kalorymetru w warunkach rzeczywistych.	14
1.3.4.	Wyznaczenie poprawki temperaturowej	14
1.3.5.	Obliczenie ciepła spalania i wartości opałowej węgla na podstawie pomiarów kalorymetrycznych	18
1.3.6.	Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru	20
2.	Wykonanie ćwiczenia	21
2.1.	Cel i zakres ćwiczenia	21
2.2.	Budowa kalorymetru	21
2.3.	Przebieg ćwiczenia	25
2.3.1.	Ogólne wymagania pomiaru kalorymetrycznego. Czynności wstępne	25
2.3.2.	Przygotowanie odważki paliwa (brykiecika)	25
2.3.3.	Przygotowanie bomby kalorymetrycznej	26
2.3.4.	Przygotowanie kalorymetru do pomiarów	26
2.3.5.	Wykonanie pomiarów kalorymetrycznych	26
2.3.6.	Czynności końcowe	27
2.3.7.	Protokół z pomiarów kalorymetrycznych ciepła spalania	28
2.4.	Wykonanie sprawozdania	28
3.	Literatura	30

1. WPROWADZENIE

1.1. Skład paliw stałych

Powstawanie naturalnych paliw stałych jest wynikiem złożonego procesu, podczas którego pokłady materiału roślinnego traciły na przestrzeni epok geologicznych tlen i wodór i wzbogacały się w pierwiastek węgiel. Spośród wielu rodzajów paliw stałych, największe zastosowanie w energetyce mają dzisiaj węgiel kamienny i brunatny. W energetyce polskiej stanowią one podstawowe paliwo spalane w elektrowniach i elektrociepłowniach.

Węgiel, podobnie jak inne paliwa stałe, składa się z **masy palnej** (substancji palnej) zawierającej, oprócz czystego pierwiastka **węgla (C)**, szereg związków chemicznych węgla z **wodorem (H_2)**, **tlenem (O_2)**, **azotem (N_2)**, i **siarką (S)** oraz z **balastu**. W skład balastu wchodzi **popiół** i **woda**. Azot i tlen, jako niepalne składniki występujące w palnej masie organicznej, tworzą tzw. naturalny balast wewnętrzny.

Zawartość czystego węgla w paliwie decyduje o ilości ciepła wydzielonego podczas jego spalania (**ciepło spalania**). Najwięcej procentowo węgla znajduje się w węglu kamiennym (do 97 % masy palnej), najmniej w węglu brunatnym (poniżej 80 % masy palnej), drewnie i torfie (powyżej 50 % masy palnej).

Zawartość wodoru w paliwie jest niewielka (kilka procent masy palnej), ale bardzo ważna ze względu na wysokie ciepło spalania. Wodór decyduje m.in. o łatwości zapłonu danego paliwa.

Siarka w paliwach stałych występuje w małych ilościach (z reguły poniżej 2 % masy palnej). Siarka palna tworzy związki organiczne oraz tzw. piryty FeS_2 – podczas ich spalania wydzielą się ciepło. Pozostała siarka zawarta w paliwie występuje w postaci związków siarczanowych ($CaSO_4$, $FeSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4). Są to substancje już utlenione, a więc podczas spalania nie wydzielają ciepła. Zawartość siarki w paliwie jest niepożądana, ponieważ w połączeniu z wodą tworzy kwas siarkowy i wywołuje korozję powierzchni ogrzewalnych kotła. Ponadto, piryty są związkami o znacznej twardości i przyspieszają zużycie elementów instalacji młynowych.

Zawartość azotu w paliwie stałym jest niewielka (do 2 % masy palnej). Nie bierze on udziału w spalaniu a więc stanowi balast paliwa. Tlenki siarki i tlenki azotu przedostające się do atmosfery powodują powstawanie tzw. kwaśnych deszczy i degradację środowiska naturalnego.

Tlen zawarty w paliwie stałym bierze udział w spalaniu palnych składników, a jego udział dochodzi nawet do 40 % masy palnej.

Popiół jest pojęciem umownym, określającym pozostałość składającą się z substancji mineralnych, otrzymaną po całkowitym spalaniu i wyprężeniu paliwa w określonych warunkach. Zawartość niepalnej substancji mineralnej w paliwie (oznaczanej jako popiół) oraz jej skład wpływają na jakość paliwa (ciepło spalania) i jego przydatność do celów energetycznych oraz decydują o właściwościach eksploatacyjnych paleniska. Popiół powstały przy spalaniu paliw stałych składa się przede wszystkim ze związków krzemu (SiO_2), glinu (Al_2O_3) i wapnia (CaO) oraz niedużych ilości związków żelaza.

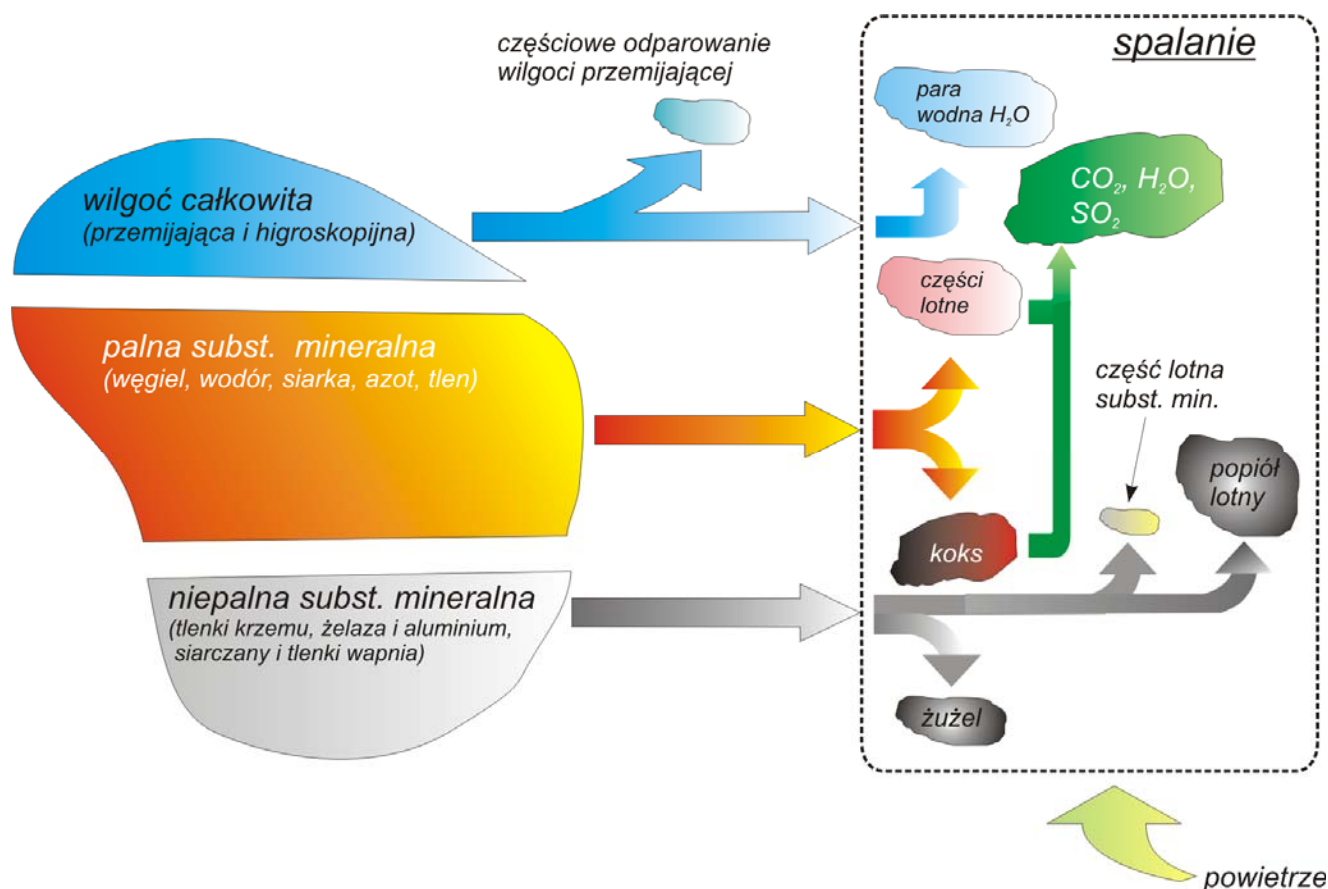
Popiół w zależności od temperatury może występować w palenisku w stanie stałym, plastycznym i ciekłym. Najdrobniejsze cząstki popiołu (popiół lotny) unoszone są wraz ze spalinami, natomiast cięższe, łączą się w większe frakcje i opadają na dno komory paleniskowej (żużel). Temperatury mięknięcia, topnienia i płynności popiołu zależą od jego składu chemicznego i decydują o zachowaniu się popiołu przy jego zetknięciu z powierzchniami wymiany ciepła w kotle.

Wilgoć w paliwach stałych zawiera się w dość szerokich granicach: od 5÷30 % dla węgla kamiennego, do 60 % dla węgla brunatnego i do 90 % dla torfu (świeżo wydobytego).

W węglu energetycznym rozróżnia się wilgoć zewnętrzną (przemijającą) i higroskopijną. Wilgoć przemijającą można łatwo usunąć susząc węgiel w temperaturze pokojowej, natomiast wilgoć higroskopijna wyparowuje dopiero w temperaturze powyżej 100°C. Duża wilgotność jest wadą paliwa ponieważ utrudnia zapłon, obniża wartość opałową oraz przyczynia się do powstawania kwasów w kanałach kotła (korozja kwasowa).

Bardzo ważną cechą paliwa jest **zawartość części lotnych**. Są to gazy powstające podczas ogrzewania paliwa (a więc w pierwszej fazie spalania w komorze paleniskowej kotła) na skutek rozpadu nietrwałych cieplnie cząstek organicznych masy palnej. W skład tych gazów wchodzi przede wszystkim wodór, węglowodory, tlenek węgla i dwutlenek węgla. Po odgazowaniu, z masy palnej pozostaje koks. Ilość wydzielonych części lotnych zależy od temperatury, czasu i sposobu zgazowania. W praktyce pomiarowej warunki te są ściśle określone, tak aby można było porównywać między sobą różne sortymenty paliwa. Im paliwo starsze tym mniej zawiera części lotnych. Ich udział decyduje równocześnie o przebiegu procesu spalania danego paliwa, w tym o łatwości zapłonu. Paliwa z małą zawartością części lotnych trudniej się zapalają.

Na rysunku 1. przedstawiono skład paliwa stałego i produkty powstałe w procesie spalania, natomiast na rysunku 2. – typowe składy węgla kamiennego i węgla brunatnego.



Rys. 1. Skład paliwa stałego i produkty jego spalania.

1.2. Podstawowe wielkości charakteryzujące węgle energetyczne i sposoby ich wyznaczania

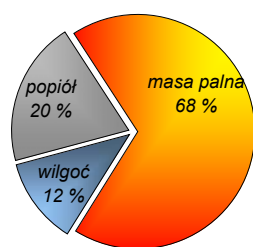
Podstawowymi paliwami energetycznymi w Polsce są węgiel brunatny i kamienny. Rozróżnia się kilkanaście **typów** węgla w zależności od ich naturalnych cech decydujących o ich przydatności technologicznej (zawartość części lotnych, spiekalność, zasolenie, skład popiołu itp.). Typy węgla kamiennego określa norma PN-82/G-97002, brunatnego – PN-75/G-97051. Tylko niektóre z typów węgla nadają się do bezpośredniego spalania (węgle energetyczne).

W zależności od wielkości ziaren węgla, rozróżnia się **sortymenty** (np. dla węgla kamiennego: kostka, orzech, groszek, miał itp.). Są one ujęte w odpowiednich normach: PN-82/G-97001 dla węgla kamiennego i PN-75/G-97051 dla brunatnego.

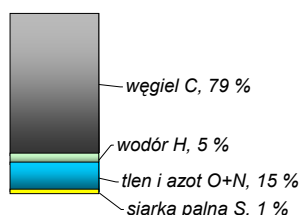
Właściwości węgla przeznaczonego do spalania w elektrowniach i elektrociepłowniach przesądzają o konstrukcji paleniska, a w pewnej mierze i całego kotła. W eksploatacji elektrowni, dla zapewnienia właściwego przebiegu procesu spalania i należytej pracy kotła, paliwo dostarczane do komory paleniskowej jest systematycznie badane. Pomiary laboratoryjne służą także do bieżącej kontroli jakości paliwa dostarczanego do elektrowni z kopalni. Celem technicznej analizy paliwa stałego jest oznaczenie zawartości w nim wilgoci (W), popiołu (A), części lotnych (V), siarki (S) oraz jego ciepła spalania (Q_s) i wartości opałowej (Q_j).

a)

paliwo robocze

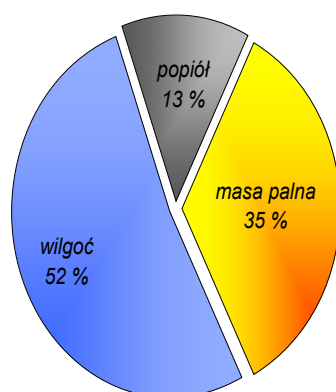


masa palna

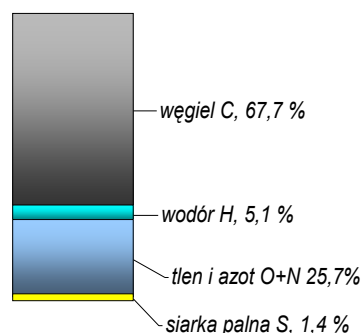


b)

paliwo robocze



masa palna



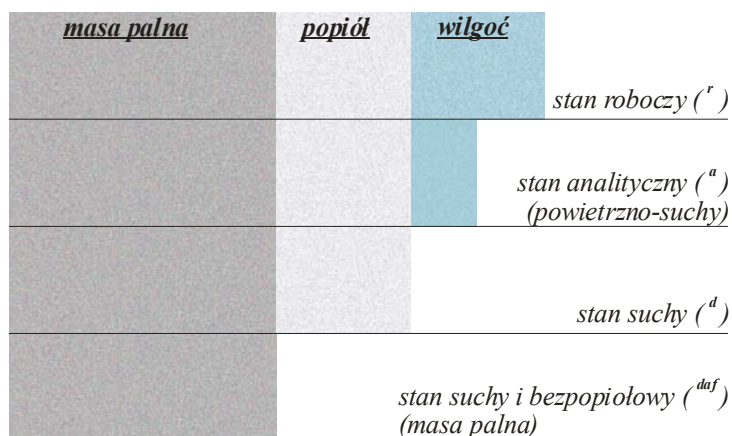
Rys. 2. Przykładowy skład węgla: kamiennego (a) i brunatnego (b) wydobywanych w Polsce.

Spalany w energetyce węgiel najczęściej klasyfikuje się wg wartości trzech z powyższych właściwości: wartości opałowej, zawartości popiołu i zawartości siarki. Poszczególne **klasy węgla** opisane są w normach: PN-82/G-97003 (w. kamienny), PN -81/G-9751/01 (w. brunatny). W tabeli 1. przedstawiono przykładową ofertę węgla energetycznego z uwzględnieniem podziału na sortymenty i klasy.

Większość cech (właściwości) węgla oznaczanych w laboratoriach określa się w odniesieniu do tzw. **stanu roboczego paliwa** (paliwo robocze, węgiel roboczy). Jest to paliwo w takiej postaci, w jakiej podawane jest do kotła. Stan roboczy węgla kamiennego i brunatnego przedstawiono na rysunku 1. i 2. Skład i parametry paliwa roboczego bezpośrednio i najlepiej charakteryzują spalany w kotle węgiel. Jednak z uwagi na to, że zawartości wilgoci i popiołu w różnych węglach mogą być dość przypadkowe, wprowadzono pewne, sztucznie stworzone, pochodne stanu roboczego paliwa w celu lepszego porównania paliw z różnych źródeł. Przy określaniu ilościowych właściwości paliw powinno się podawać, do jakiego stanu się odnoszą. Na rys. 3. przedstawiono stany paliwa stosowane przy analizie paliw stałych. W nawiasach podano, w postaci górnych indeksów, najczęściej stosowane oznaczenia.

Tabela 1. Oferta węgla energetycznego z Kopalni „Ziemowit”.

Sortyment wg. PN-82/G-97001		Węgiel energetyczny typów 31 – 33							
Symbol	Wymiar ziaren	Klasy handlowe			Zakres parametrów jakościowych				
		Q_j^r	A^r	S^r	Q_j^r	A^r	S^r	W_t^r	V^r
	mm	kJ/kg	%	%	kJ/kg	%	%	kJ/kg	%
GrI	63-nienorm	25	9	10	25 000 - 25 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
GrI	63-nienorm	23	12	10	23 000 - 23 999	9,1 - 12,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
Ko	200 - 63	25	9	10	25 000 - 25 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
OI	80 - 40	25	9	10	25 000 - 25 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
O	80 - 25	25	9	10	25 000 - 25 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
O II	50 - 25	25	9	10	25 000 - 25 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	12,5 - 13,4	31 - 34
Gk	31,5 - 8	24	9	10	24 000 - 24 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	13,5 - 14,4	31 - 34
Dr	50,0 - 0	24	9	10	24 000 - 24 999	7,1 - 9,0	0,81 - 1,00	13,5 - 14,4	31 - 34
M IA	31,5 - 0	22	15	10	22 000 - 22 999	14,1 - 15,0	0,81 - 1,00	12,5 - 14,4	28 - 31
M IIA	20 - 0	21	18	8	21 000 - 21 999	17,1 - 18,0	0,61 - 0,80	12,5 - 13,4	28 - 31
M IIA	20 - 0	21	18	10	21 000 - 21 999	17,1 - 18,0	0,81 - 1,00	12,5 - 15,4	28 - 31
M IIA	20 - 0	20	21	10	20 000 - 20 999	20,1 - 21,0	0,81 - 1,00	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	20	21	12	20 000 - 20 999	20,1 - 21,0	1,01 - 1,20	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	19	20 21 22	12	19 000 - 19 999	19,1 - 22,0	1,01 - 1,20	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	19	23	12	19 000 - 19 999	22,1 - 23,0	1,01 - 1,20	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	19	23	14	19 000 - 19 999	22,1 - 23,0	1,21 - 1,40	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	18	23 24	12	18 000 - 18 999	22,1 - 24,0	1,01 - 1,20	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	18	25	12	18 000 - 18 999	24,1 - 25,0	1,01 - 1,20	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	18	23 24 25	14	18 000 - 18 999	22,1 - 25,0	1,21 - 1,40	12,5 - 15,4	24 - 29
M IIA	20 - 0	17	26 27	14	17 000 - 17 999	25,1 - 27,0	1,21 - 1,40	12,5 - 15,4	24 - 29



Rys. 3. Stany paliw stałych stosowane w analizach.

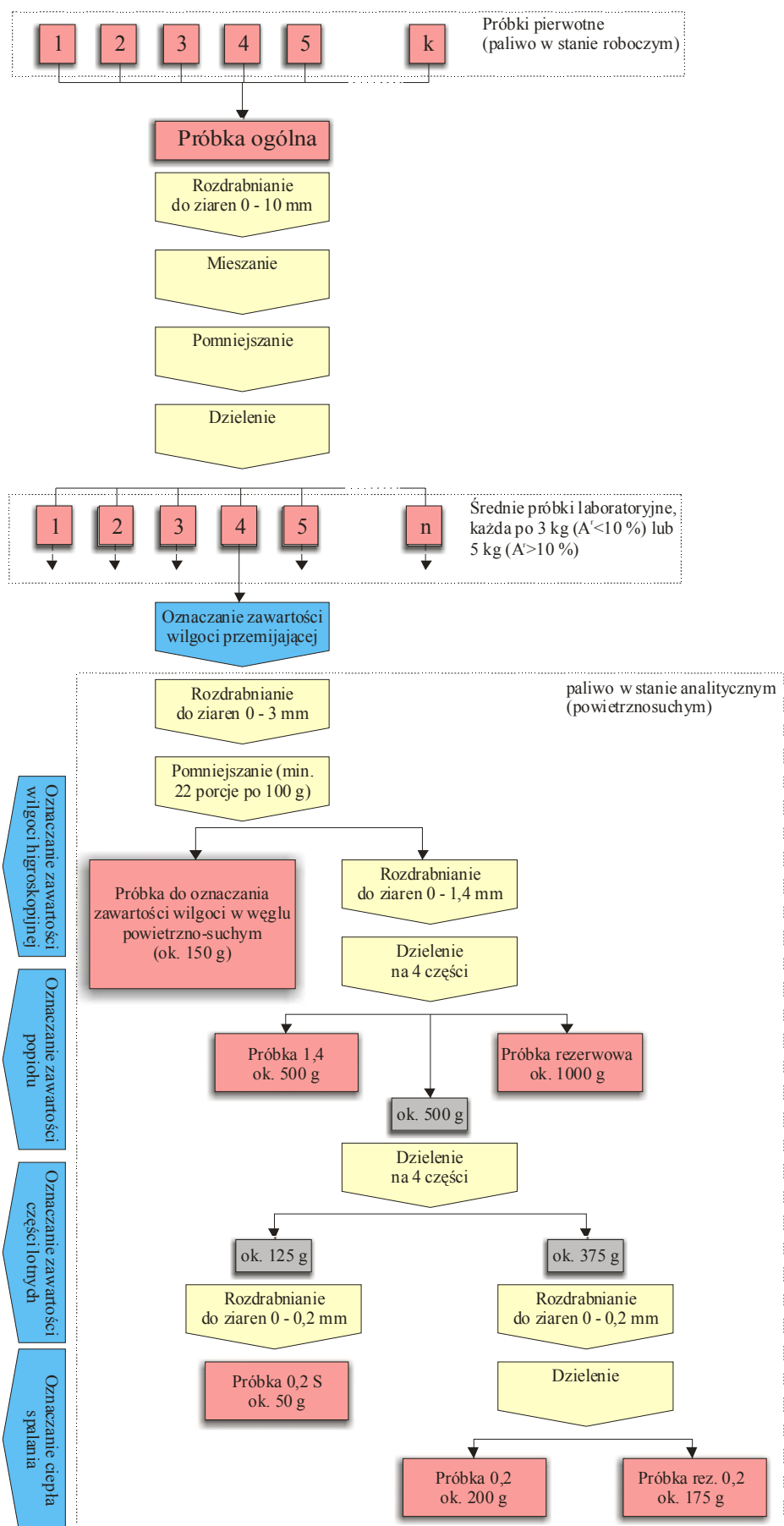
Przy przeliczaniu wartości parametrów paliw stałych z danego stanu na inny stosuje się współczynniki przeliczeniowe określone w PN-91/G-04510 – *Paliwa stałe. Symbole i współczynniki przeliczeniowe*.

Poprawność badań laboratoryjnych paliwa zależy nie tylko od przyjętych metod pomiarowych i staranności wykonania pomiarów, ale przede wszystkim od tego, czy analizowana próbka węgla jest reprezentatywna dla całej partii paliwa. Istnieje szereg norm ustalających zasady pobierania, przygotowania oraz sprawdzania próbek paliw stałych w zależności od miejsca badania, rodzaju paliwa, przeznaczenia wyników pomiaru itp. Od prawidłowości pobrania próbki i jej przygotowania do analizy zależy zgodność wyników oznaczeń z rzeczywistymi właściwościami paliwa.

Przygotowanie próbek laboratoryjnych i analitycznych w elektrowni polega na tym, że z próbki ogólnej (pobranej w odpowiedni sposób np. ze składu lub z taśmociągu), po jej rozdrobnieniu i wymieszaniu, wydziela się średnie próbki laboratoryjne. Wszystkie czynności związane z ich przygotowaniem powinny być prowadzone szybko i w takich warunkach, aby paliwo nie zmieniło zawartości wilgoci. Przed oznaczeniem zawartości wilgoci przemijającej próbki powinny być transportowane i przechowywane w szczelnych naczyniach. Sposób pobierania i przygotowania próbek węgla do analizy przedstawiono na rys. 4.

Tabela 2. Charakterystyka popiołu z węgla kamiennego i brunatnego (z wybranych kopalń); skład chemiczny oraz temperatury charakterystyczne topliwości popiołu.

Składniki popiołu		Węgiel brunatny z kopalni				Węgiel kamienny z kopalni		
		Turów	Pątnów, odkrywka:		Bełchatów	Jaworzno	Miechowice	Brzeszcze
			Kazimierz	Józwin				
SiO ₂	%	44,00	8,93	15,25	37,00	32,00	53,00	52,10
Fe ₂ O ₃		8,40	5,90	21,77	7,00	30,20	7,00	5,10
Al ₂ O ₃		33,40	10,13	9,38	18,00	23,90	30,00	33,20
CaO		4,40	46,30	14,57	22,00	4,70	3,00	2,20
MgO		2,30	8,64	5,83	1,50	2,20	2,00	2,20
SO ₃		4,70	19,42	28,46	14,00	5,70	5,00	2,80
P ₂ O ₅		1,30	0,68	0,48	0,15	0,10	-	0,60
Alkalia i różne		1,50	0,10	6,26	1,35	1,20	-	1,80
Razem		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatury charakterystyczne popiołu, [°C]								
mięknienia t _i		1095	1030	1150	1170	850	1025	920
topnienia t _j		1400	1290	1270	1280	-	-	-
płynięcia t ₃		1400	1300	1300	1280	-	-	-
wg metody		Leitza				Bunte-Bauma		



Rys. 4. Uproszczony schemat pobierania i przygotowania próbek węgla.

1.2.1. Zawartość wilgoci

Sposoby oznaczania zawartości wilgoci w paliwach stałych szczegółowo opisano w normie PN-80/G-04511 - *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci*. W normie wprowadzono następujące określenia:

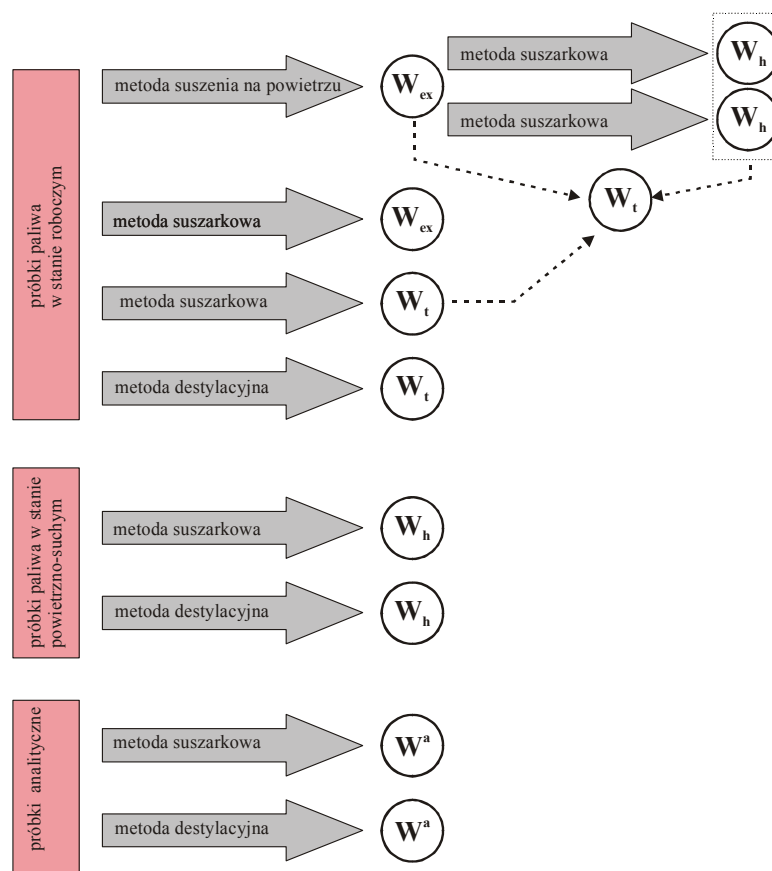
- **wilgość przemijająca** W_{ex}^r – część wody zawartej w paliwie tracona podczas suszenia w powietrzu do osiągnięcia stanu przybliżonej równowagi z wilgocią powietrza otoczenia;
- wilgość węgla powietrzno-suchego (**wilgość higroskopijna**) W_h – woda pozostała w węglu po osiągnięciu przybliżonej równowagi z wilgocią powietrza otoczenia;
- **wilgość całkowita** W_t^r – łączna zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci higroskopijnej w paliwie roboczym;
- **wilgość analityczna** W^a – wilgość zawarta w próbce analitycznej 0,2 przygotowanej do prowadzenia oznaczeń.

Zawartość wilgoci podaje się w procentach w odniesieniu do masy próbki.

Oznaczanie wilgoci w laboratoriach przeprowadza się za pomocą suszarek lub metodą destylacyjną. Wilgość przemijającą można też oznaczać metodą suszenia próbki węgla na powietrzu. Zawartość wilgoci całkowitej najczęściej określa się dwustopniowo. Najpierw oznacza się wilgość przemijającą W_{ex}^r a następnie higroskopijną W_h . Wilgość całkowitą oblicza się wtedy ze wzoru:

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h \frac{100 - W_{ex}^r}{100}, \quad [\%]. \quad (1)$$

Wilgość całkowitą można także oznaczać metodą jednostopniową. Schemat oznaczania różnych rodzajów wilgoci przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Schemat oznaczania rodzajów wilgoci różnymi metodami laboratoryjnymi.

1.2.2. Oznaczanie zawartości popiołu

Sposób oznaczania zawartości popiołu w paliwach stałych metodą spalania szczegółowo opisano w normie PN-80/G-04512 – *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości popiołu metodą spalania*. Metoda ta polega na całkowitym spaleniu 1÷2 g odważki próbki analitycznej paliwa w piecu laboratoryjnym (muflowym) w temperaturze $815 \pm 15^\circ\text{C}$ i wyprażeniu pozostałego popiołu w warunkach umownych. Wyróżnia się dwie metody spopielenia paliwa:

- powolnego spopielenia, polegającą na stopniowym ogrzewaniu pieca do temperatury $815 \pm 15^\circ\text{C}$ wraz z umieszczonym w nim tygielkami z odważkami badanego paliwa;
- szybkiego spopielenia, polegającą na powolnym wsuwaniu tygielków z odważkami badanego paliwa do wcześniej nagrzanego pieca do temperatury $815 \pm 15^\circ\text{C}$ i wyprażeniu ich w tej temperaturze (metody tej nie stosuje się do węgla brunatnego).

W wyniku pomiarów otrzymuje się procentową zawartość popiołu w próbce analitycznej (w stanie powietrzno-suchym) A^a . Wartość tę przelicza się na paliwo robocze zgodnie ze wzorem:

$$A^r = A^a \cdot \left(1 - \frac{W_{ex}^r}{100}\right) = A^a \cdot \left(\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}\right), \quad [\%] \quad (2)$$

Istnieją metody automatycznego określania zawartości popiołu oparte głównie na naświetlaniu próbki promieniami radioaktywnymi lub rentgenowskimi.

Oznaczanie zawartości popiołu należy do podstawowych analiz prowadzonych w elektrowni. Do innych ważnych badań należy zaliczyć także analizę składu chemicznego oraz pomiar charakterystycznych temperatur topliwości popiołu. Na ogół nie wykonuje się tych analiz w laboratoriach elektrownianych; są one przeprowadzane na etapie oceny przydatności danego typu czy gatunku węgla do określonych celów technologicznych. W tabeli 2 przedstawiono charakterystykę popiołów z węgla wydobywanych w Polsce.

1.2.3. Oznaczanie zawartości części lotnych

Części lotne w paliwie stanowią takie części bezwodnej jego masy, które podczas prażenia bez dostępu powietrza przechodzą w stan lotny. Metodę oznaczania zawartości części lotnych w paliwach stałych szczegółowo opisano w PN-81/G-04516 – *Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości części lotnych*. Metoda polega na wyprażeniu odważki próbki analitycznej ($1 \pm 0,01$ g) w zamkniętym kwarcowym lub porcelanowym tyglu w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ przez 7 minut bez dostępu powietrza i na wagowym ustaleniu strat badanej masy paliwa (po uprzednim ostudzeniu w powietrzu i eksykatorze). Całkowita strata masy paliwa składa się z zawartości wilgoci i zawartości części lotnych w badanej próbce. Zatem procentową zawartość części lotnych w próbce analitycznej paliwa V^a oblicza się uwzględniając znaną zawartość wilgoci w tej próbce W^a . Podobnie jak dla popiołu, zawartość części lotnych w paliwie roboczym przelicza się według wzoru:

$$V^r = V^a \cdot \left(1 - \frac{W_{ex}^r}{100}\right) = V^a \cdot \left(\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}\right), \quad [\%] \quad (3)$$

1.2.4. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej

Ciepło spalania paliwa stałego Q_s jest to ilość ciepła wydzielona przy całkowitym i zupełnym spaleniu jednostki masy paliwa i schłodzeniu produktów spalania do temperatury otoczenia przy założeniu, że para wodna zawarta w spalinach ulega skropleniu oraz że końcowymi produktami są: tlen, azot, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, woda w stanie płynnym i popiół. Jeżeli paliwo stałe zawiera siarkę i azot, to powstający dwutlenek siarki i tlenki azotu tworzą w połączeniu ze skroploną wodą kwas siarkowy i azotowy. Podczas tego procesu wydzielą się ciepło syntezy, które, w myśl powyższej definicji, musi być odjęte od efektów cieplnych spowodowanych samym spalaniem próbki paliwa.

Wartość opałowa paliwa stałego Q_j jest to ciepło spalania, pomniejszone o ciepło parowania wody wydzielonej i powstałej podczas spalania próbki paliwa. Pojęcie wartości opałowej związane jest z tym, że temperatura spalin uchodzących z kotła jest na tyle wysoka, że wilgoć w nich zawarta znajduje się w stanie gazowym. A w cieple spalania zawarte jest również ciepło wydzielone podczas kondensacji pary wodnej przy ochładzaniu spalin do temperatury otoczenia. Zatem do obliczeń bilansu cieplnego kotła bardziej nadaje się wartość opałowa „dopasowana” do rzeczywistych parametrów pracy kotła. Zgodnie z definicją, wartość opałową Q_j można obliczyć ze wzoru:

$$Q_j = Q_s - r \cdot \frac{m_w}{m_{pr}}, \quad [\text{kJ/kg}], \quad (4)$$

gdzie: r – ciepło parowania wody, kJ/kg,

m_w – masa wody powstała ze spalania wodoru i odparowania wilgoci, kg;

m_{pr} – masa próbki paliwa, kg.

Ciepło spalania oznacza się za pomocą bomby kalorymetrycznej. Zmierzony efekt cieplny odnosi się do masy próbki. Metoda pomiaru polega na całkowitym i zupełnym spalaniu próbki paliwa w atmosferze tlenu przy określonym ciśnieniu w bombie kalorymetrycznej i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym oraz wyznaczeniu poprawek na dodatkowe efekty cieplne.

Pomiary przeprowadza się w układzie kalorymetrycznym:

- statycznym,
- izotermicznym lub
- adiabatycznym.

Pomiar statyczny (najczęściej stosowany) przebiega w kalorymetrze o takiej pojemności cieplnej, aby zmiana temperatury wody w płaszczu (termostacie wodnym) była pomijalnie mała w stosunku do przyrostu temperatury w naczyniu. Przy pomiarze izotermicznym kalorymetr powinien być wyposażony w urządzenie (np. chłodnicę) zapewniające stałą temperaturę wody w płaszczu z dokładnością $\pm 0,1$ K. Płaszcz kalorymetru adiabatycznego natomiast wyposażony jest w grzejnik zapewniający podwyższenie temperatury wody w płaszczu z prędkością różniącą się nie więcej niż 0,1 K od prędkości przyrostu temperatury w naczyniu po spalaniu próbki.

W dalszej części instrukcji opisany został pomiar w układzie statycznym.

Sposób pomiaru ciepła spalania i obliczenia wartości opałowej podany jest w normie PN-81/G-04513 – *Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*.

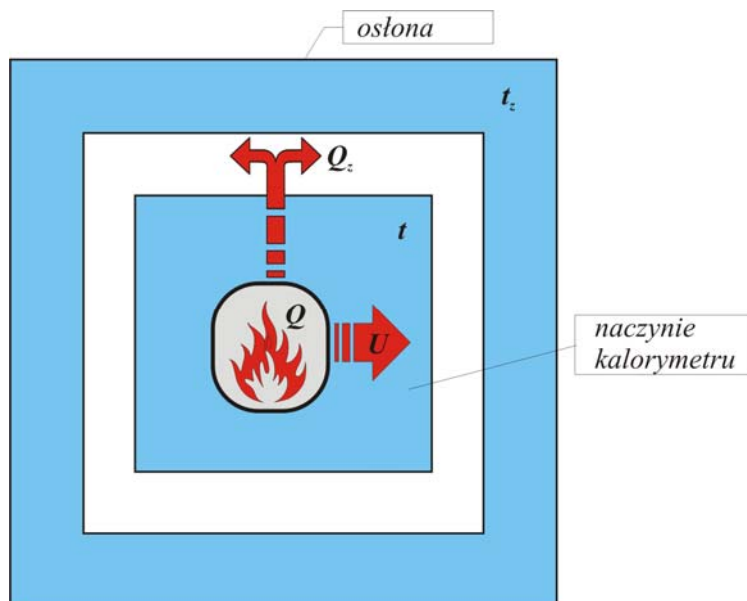
1.2.5. Oznaczanie zawartości siarki

Ze względu na wielorakie negatywne oddziaływania zachodzące w układach technologicznych elektrowni, zawartość siarki powinna być jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących węgle energetyczne. Metody oznaczania siarki w węglu są podane w kilku normach krajowych. Dotyczą one następujących form siarki: całkowitej, popiołowej lub palnej, organicznej (siarczanowej i pirytovej) lub nieorganicznej (tioeterowej i tiofenowej).

1.3. Wyznaczanie ciepła spalania za pomocą kalorymetru statycznego

1.3.1. Teoretyczne podstawy pomiaru kalorymetrycznego

Schemat ideowy kalorymetru przedstawiony jest na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat ideowy kalorymetru.

Energia Q wydzielona podczas spalania próbki paliwa w naczyniu kalorymetrycznym jest przekazywana temu naczyniu (U) oraz przenika częściowo do osłony (Q_z). Zakładając, że jedyny efekt cieplny w kalorymetrze pochodzi ze spalania węgla oraz że w układzie nie jest wykonywana żadna praca ($\Delta V = 0$), bilans energetyczny można zapisać wzorem:

$$Q = U + Q_z. \quad (5)$$

Przyrost energii wewnętrznej naczynia kalorymetrycznego przy wzroście temperatury o dt wynosi:

$$dU = Kdt. \quad (6)$$

W równaniu powyższym K oznacza pojemność cieplną kalorymetru [J/K]. Jest to wartość stała dla danego kalorymetru (potocznie: **stała kalorymetru**).

Z kolei energię przenikającą do osłony w czasie $d\tau$ można wyrazić za pomocą wzoru:

$$dQ_z = \alpha \cdot (t - t_z) d\tau, \quad (7)$$

gdzie: α – współczynnik proporcjonalności charakteryzujący ilość ciepła przenikającą do osłony, W/K,

t – temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym, K,

t_z – temperatura wody w osłonie, K.

Bilans energetyczny zapisany równaniem (5), dla elementarnych zmian temperatury w czasie $d\tau$, przyjmuje postać:

$$dQ = Kdt + \alpha \cdot (t - t_z) d\tau. \quad (8)$$

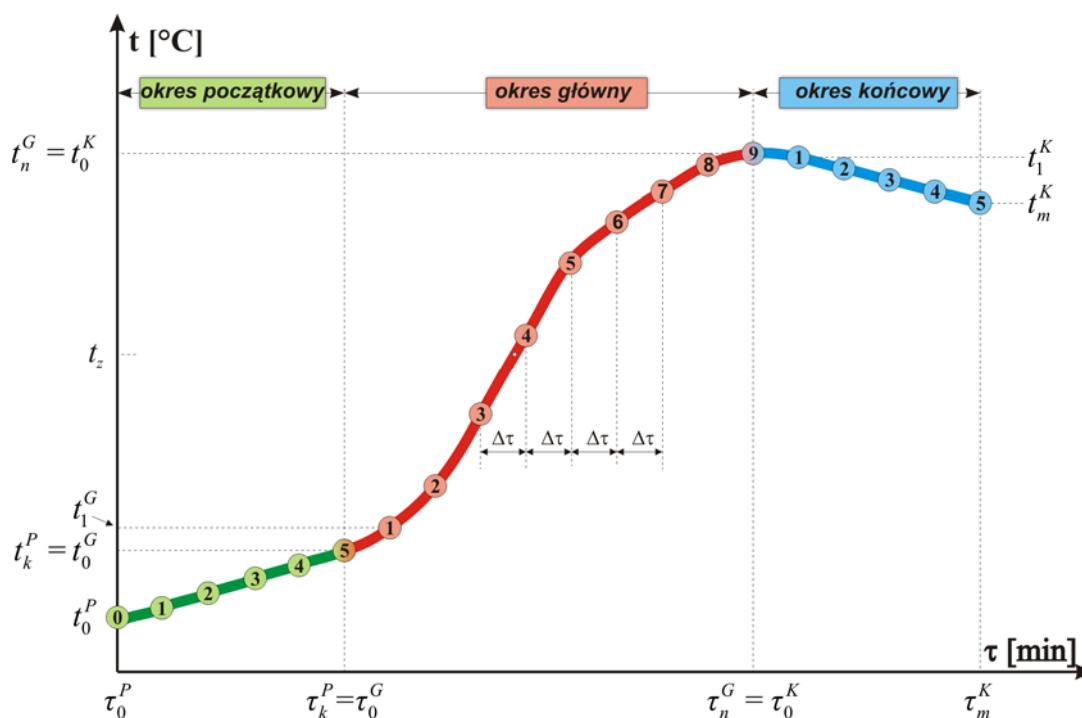
Jeżeli znany jest rozkład temperatur t i t_z w czasie pomiaru oraz stałe K i α , to po scałkowaniu równania (8) otrzymujemy efekt cieplny (ciepło spalania) uzyskany w kalorymetrze. Zatem pomiar kalorymetryczny opiera się na zmierzeniu rozkładu temperatur podczas spalania próbki paliwa.

1.3.2. Pomiar temperatury w kalorymetrze

W trakcie pomiaru, na skutek wydzielającego się ciepła ze spalania próbki paliwa, zmienia się temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym. Temperatura ta zmienia się także na skutek wymiany ciepła i wyrównywania temperatury z otoczeniem (osłoną kalorymetru) bez względu na efekty cieplne powstałe przy spalaniu. Wymiana ciepła zachodzi nawet przy bardzo starannym odizolowaniu termicznym naczynia kalorymetrycznego, dlatego dość istotnym zagadnieniem jest ilościowe określenie tego efektu i uwzględnienie go w postaci odpowiedniej poprawki przy obliczaniu ciepła spalania.

Na rys. 7. pokazano typowy przebieg zmian temperatury w czasie wykonywania pomiarów w kalorymetrze. Właściwy pomiar temperatury dzieli się na trzy okresy, w których dokonuje się regularnych (zwykle co minutę lub co pół minuty) odczytów temperatury wody w kalorymetrze:

- 1) **okres początkowy** (P), w którym dokonuje się kontroli wymiany ciepła między naczyniem kalorymetrycznym a płaszczem wodnym i otoczeniem przed spalaniem próbki ($k+1$ odczytów). W okresie tym obserwuje się w przybliżeniu liniowy wzrost lub spadek temperatury (w zależności od tego, czy początkowa temperatura wody w naczyniu jest mniejsza lub większa od temperatury płaszcza wodnego).
- 2) **okres główny** (G), w którym następuje spalanie próbki, wydzielenie się ciepła i przekazanie go do układu kalorymetrycznego oraz wyrównanie temperatur (n odczytów). Należy pamiętać, że w okresie głównym nie ustaje wymiana ciepła z otoczeniem.
- 3) **okres końcowy** (K), spełniający ten sam cel co początkowy, ale w warunkach zakończenia pomiaru (m odczytów). Aby móc wyodrębnić okres główny, w okresie końcowym powinno obserwować się w przybliżeniu liniowy spadek temperatury – czyli temperatura wody w płaszczu powinna być mniejsza niż pierwsza temperatura w okresie końcowym.



Rys. 7. Przykładowy przebieg zmian temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym podczas wyznaczania ciepła spalania ($k = 5$, $n = 9$, $m = 5$).

①, ②, ... – kolejne odczyty temperatur (dla każdego okresu od początku); t_1^P , t_k^P – pierwszy i ostatni odczyt temperatury w okresie początkowym; t_1^G , t_n^G – pierwszy i ostatni odczyt temperatury w okresie głównym; t_1^K , t_m^K ; $\tau_0^G - \tau_n^G$ – czas trwania okresu głównego; $\Delta\tau$ – czas między odczytami temperatury.

Okres początkowy i końcowy trwają tyle samo czasu – na ogół po 5 minut. Okres główny zaczyna się z chwilą spalania próbki (jest to reakcja gwałtowna) i trwa do momentu osiągnięcia maksymalnej temperatury w naczyniu kalorymetrycznym. **Pomiary przyrostów temperatury ($dt/d\tau$)_i w okresie głównym są zasadniczymi pomiarami podczas wyznaczania ciepła spalania i należy je przeprowadzać z dużą dokładnością.**

1.3.3. Rozwiązanie równania bilansu cieplnego kalorymetru w warunkach rzeczywistych.

W rozwiązaniach technicznych kalorymetr wyposażony jest w mieszadło mechaniczne zanurzone w naczyniu i mające za zadanie polepszenie wymiany ciepła wewnątrz urządzenia. Mieszadło to wykonuje pracę mechaniczną, która częściowo jest zamieniana na ciepło. Jest to zatem dodatkowy efekt cieplny, który należy uwzględnić w obliczeniach. Jeżeli przez $N_m d\tau$ oznaczymy elementarną pracę mieszania zamienianą na ciepło (N_m – moc mieszania), to bilans energetyczny kalorymetru można zapisać w postaci:

$$dQ + N_m d\tau = K dt + \alpha \cdot (t - t_z) d\tau. \quad (9)$$

Całkując powyższe równanie dla czasu trwania okresu głównego ($\tau_n^G - \tau_0^G$), otrzymujemy:

$$Q = K \cdot \left[\Delta t^G + \frac{\alpha}{K} \int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} \left(t - t_z - \frac{N_m}{K} \right) d\tau \right] = K \cdot \left[\Delta t^G + \frac{\alpha}{K} \int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} (t - t_z) d\tau - \frac{N_m}{K} (\tau_n^G - \tau_0^G) \right] \quad (10)$$

gdzie: $\Delta t^G = t_n^G - t_0^G = t_n^G - t_k^P$ - rzeczywisty przyrost temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym w okresie głównym, K.

1.3.4. Wyznaczenie poprawki temperaturowej

Równanie (10) można zapisać w postaci ogólnej:

$$Q = K \cdot \Delta t_c. \quad (11)$$

Wielkość Δt_c jest to tzw. poprawiony przyrost temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym. Jest on sumą przyrostu rzeczywistego (zmierzonego) temperatury w okresie głównym Δt^G oraz poprawki Δ uwzględniającej wymianę ciepła między układem a otoczeniem i pracę mieszadła:

$$\Delta t_c = \Delta t^G + \Delta. \quad (12)$$

Zatem:

$$Q = K \cdot (\Delta t^G + \Delta) \quad (13)$$

Z porównania zależności (10) i (13) wynika wzór na poprawkę Δ :

$$\Delta = \frac{\alpha}{K} \int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} (t - t_z) d\tau - \frac{N_m}{K} (\tau_n^G - \tau_0^G). \quad (14)$$

Powyższy wzór wygodniej jest przekształcić do postaci:

$$\Delta = \frac{\alpha}{K} \int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} t d\tau - (\tau_n^G - \tau_0^G) \cdot \left(\frac{\alpha}{K} \cdot t_z + \frac{N_m}{K} \right) \quad (15)$$

Obliczenie powyższej poprawki wymaga znajomości przebiegu temperatury w naczyniu kalorymetrycznym w okresie głównym $t(\tau)$ oraz wartości stałych: N_m/K i α/K .

Stałe można wyznaczyć z warunków brzegowych dla równania (9). W równaniu tym, zapisanym dla okresu początkowego lub końcowego, nie występuje ciepło dQ (nie ma spalania), zatem ma ono postać:

$$N_m d\tau = K dt + \alpha \cdot (t - t_z) d\tau. \quad (16)$$

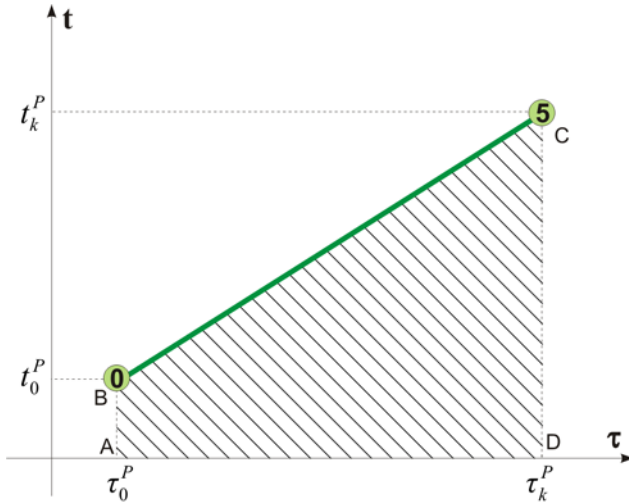
Po scałkowaniu tego równania dla okresu początkowego otrzymuje się, drogą kolejnych przekształceń:

$$\int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} N_m d\tau = \int_{t_0^P}^{t_k^P} K dt + \int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} \alpha \cdot (t - t_z) d\tau \quad (16a)$$

$$N_m \cdot (\tau_k^P - \tau_0^P) = K \cdot (t_k^P - t_0^P) + \alpha \int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} t(\tau) d\tau - \alpha t_z (\tau_k^P - \tau_0^P) \quad (16b)$$

$$\frac{N_m}{K} = \frac{(t_k^P - t_0^P)}{(\tau_k^P - \tau_0^P)} + \frac{\alpha}{K} \cdot \frac{\int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} t(\tau) d\tau}{(\tau_k^P - \tau_0^P)} - \frac{\alpha}{K} t_z \quad (16c)$$

W okresie początkowym (i końcowym) przebieg temperatury $t(\tau)$ jest zbliżony do liniowego, co pozwala w prosty sposób scałkować wyrażenie $\int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} t(\tau) d\tau$. Graficznie przedstawia to poniższy rysunek:



$$\int_{\tau_0^P}^{\tau_k^P} t(\tau) d\tau = P_{ABCD} = \frac{1}{2} (\tau_k^P - \tau_0^P) (t_0^P + t_k^P)$$

Zatem wyrażenie (16c) sprowadza się do postaci:

$$\frac{N_m}{K} = \frac{(t_k^P - t_0^P)}{(\tau_k^P - \tau_0^P)} + \frac{\alpha}{K} \cdot \frac{(t_k^P + t_0^P)}{2} - \frac{\alpha}{K} t_z. \quad (17)$$

Analogicznie uzyskuje się zależność dla okresu końcowego:

$$\frac{N_m}{K} = \frac{(t_k^K - t_0^K)}{(\tau_k^K - \tau_0^K)} + \frac{\alpha}{K} \cdot \frac{(t_k^K + t_0^K)}{2} - \frac{\alpha}{K} t_z \quad (18)$$

Wprowadzając oznaczenia:

- średnia szybkość zmian temperatury w okresie początkowym:

$$a^P = (t_k^P - t_0^P) / (\tau_k^P - \tau_0^P), \quad (18a)$$

- średnia szybkość zmian temperatury w okresie początkowym:

$$a^K = (t_m^K - t_0^K) / (\tau_m^K - \tau_0^K), \quad (18b)$$

- średnia temperatura w okresie początkowym:

$$t_{sr}^P = \frac{1}{2} (t_0^P + t_k^P), \quad (18c)$$

- średnia temperatura w okresie końcowym:

$$t_{sr}^K = \frac{1}{2} (t_0^K + t_m^K), \quad (18d)$$

możemy wyrażenia (17) i (18) zapisać w postaci:

$$\begin{cases} \frac{N_m}{K} + \frac{\alpha}{K} \cdot t_z = a^P + \frac{\alpha}{K} \cdot t_{sr}^P \\ \frac{N_m}{K} + \frac{\alpha}{K} \cdot t_z = a^K + \frac{\alpha}{K} \cdot t_{sr}^K \end{cases}, \quad (19)$$

Z analizy równania (15) wynika, że układ równań (19) najlepiej rozwiązać względem niewiadomych α/K oraz $\left(\frac{\alpha}{K} \cdot t_z + \frac{N_m}{K} \right)$. Mamy wtedy:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{K} &= \frac{a^P - a^K}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \\ \frac{\alpha}{K} \cdot t_z + \frac{N_m}{K} &= \frac{a^P \cdot t_{sr}^K - a^K \cdot t_{sr}^P}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \end{aligned} \quad (20)$$

Przebieg temperatury w okresie głównym jest znany z pomiarów, zatem całkę występującą w równaniu (15) można w prosty sposób wyznaczyć metodą trapezów (rys. 8). Otrzymuje się wtedy wyrażenie (po przekształceniu):

$$\int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} t d\tau = \left(\sum_{i=1}^{n-1} t_i^G + \frac{t_0^G + t_n^G}{2} \right) \cdot \Delta\tau. \quad (21)$$

Podstawiając (20) i (21) do (15) i wykonując proste przekształcenia, otrzymujemy:

$$\Delta_{PR} = \left[\frac{a^P - a^K}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \cdot \left(t_{sr}^G + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^G \right) - \frac{t_{sr}^K \cdot a^P - t_{sr}^P \cdot a^K}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \cdot n \right] \cdot \Delta\tau, \quad ^\circ\text{C}, \quad (22)$$

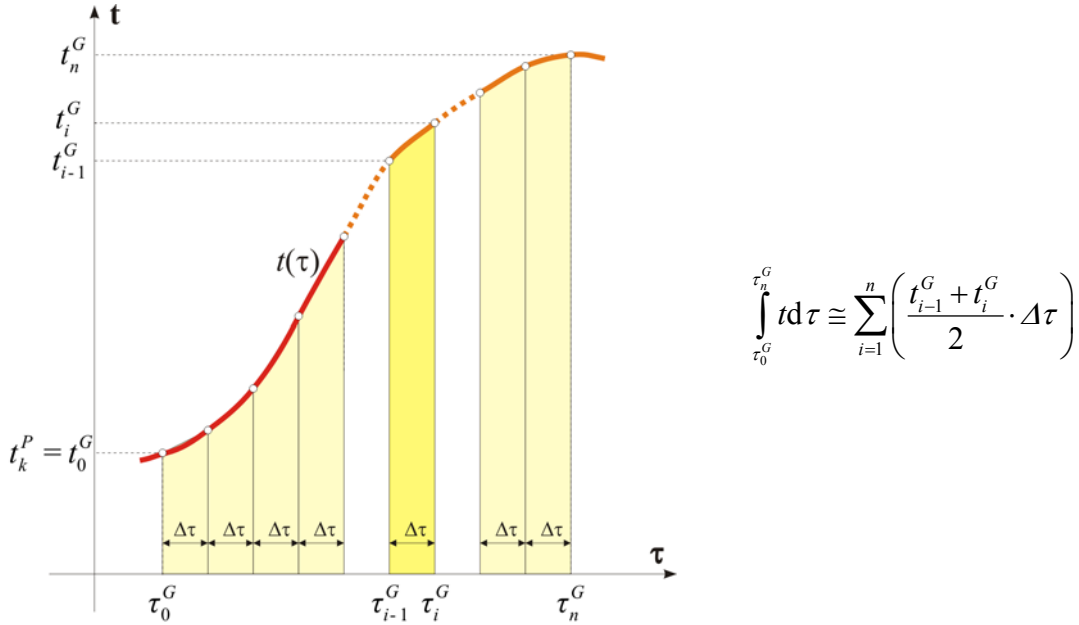
gdzie: t_{sr}^G - średnia temperatura w okresie głównym:

$$t_{sr}^G = \frac{t_0^G + t_n^G}{2} \quad (22a)$$

Powyższe wyrażenie nosi nazwę poprawki Regnaulta-Pfaudlera.

Podstawiając (22) do wzoru (13) otrzymujemy ostateczny wzór do obliczenia ciepła wytworzonego podczas spalania próbki paliwa w kalorymetrze:

$$Q = K \cdot \left\{ \Delta t^G + \left[\frac{a^P - a^K}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \cdot \left(t_{sr}^G + \sum_{i=1}^{n-1} t_i^G \right) - \frac{t_{sr}^K \cdot a^P - t_{sr}^P \cdot a^K}{t_{sr}^K - t_{sr}^P} \cdot n \right] \Delta \tau \right\}, \text{ J.} \quad (23)$$



Rys. 8. Zastosowanie metody trapezów do obliczenia całki $\int_{\tau_0^G}^{\tau_n^G} t d\tau$.

Przedstawiony sposób wyznaczenia poprawki temperaturowej nie jest jedyny. W literaturze spotyka się także inne zależności do obliczania poprawki. Wspomniana norma PN-81/G-04513 zaleca na przykład dość prosty, empiryczny wzór:

$$\Delta_{PN} = -\frac{1}{2} \cdot (a^P + a^K) - (n-1) \cdot a^K, [^\circ\text{C}]. \quad (24)$$

1.3.5. Obliczenie ciepła spalania i wartości opałowej węgla na podstawie pomiarów kalorymetrycznych

Ciepło spalania

W kalorymetrze spala się na ogół próbkę analityczną paliwa, zatem obliczona wartość ciepła spalania powinna być przeliczona na odpowiednią postać paliwa – najczęściej roboczą. Po wykonaniu pomiarów kalorymetrycznych ciepło spalania przypadające na jednostkę masy paliwa wyznacza się ze wzoru:

$$Q_s^a = \frac{K \cdot (\Delta t^G - k_l) - \sum k_i}{m_{pr}}, \text{ kJ/kg}, \quad (25)$$

gdzie: K – pojemność cieplna kalorymetru, kJ/K;

m_{pr} – masa próbki paliwa, kg;

$\sum k_i$ – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, kJ;

k_l – poprawka temperaturowa, K;

$\Delta \tau^G$ – przyrost temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym w okresie głównym, K.

Poprawka temperaturowa k_l może być obliczona ze wzoru (22) lub (24) bądź innego wyrażenia podawanego w literaturze albo w normach. Przy wykorzystaniu wzoru (22), należy podstawić: $k_l = -\Delta_{PR}$, a przy wykorzystaniu wzoru (24): $k_l = -\Delta_{PN}$.

Występująca we wzorze (25) wielkość $\sum k_i$ uwzględnia dodatkowe efekty cieplne związane z pomiarem kalorymetrycznym. W zależności od sposobu pomiaru i rodzaju paliwa są to: ciepło ze spalania drutu oporowego, nitki bawełnianej, woreczka koloidowego (elementy, które mogą być ewentualnie użyte do zamocowania próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej) oraz ciepło syntezy kwasu azotowego i siarkowego z azotu i siarki zawartych w węglu.

Sumę poprawek $\sum k_i$ oblicza się:

a) w przypadku, gdy znana jest zawartość siarki w paliwie, ze wzoru:

$$\sum k_i = Q_{dr} \cdot (m_{dr1} - m_{dr2}) + Q_{nb} \cdot m_{nb} + Q_{kol} \cdot m_{kol} + Q \cdot f + Q_{Sulf} \cdot m_{pr} \cdot \frac{S_t^a}{100}, \text{ kJ}, \quad (26)$$

gdzie: Q_{dr} , Q_{nb} , Q_{kol} – ciepło spalania drutu oporowego, nitki bawełnianej i kolodium, kJ/kg;

m_{dr1} , m_{dr2} – masa drutu oporowego przed spaleniem i po spaleniu, kg;

m_{nb} , m_{kol} , m_{pr} – masy: nitki bawełnianej, woreczka koloidowego, próbki paliwa, kg;

f – współczynnik, ($f=0,0015$ dla węgla);

Q_{Sulf} – ciepło syntezy kwasu siarkowego, ($Q_{Sulf}=9420$ kJ/kg);

S_t^a – zawartość siarki całkowitej w próbce analitycznej, %;

Q – efekt cieplny powstały w bombie $Q = K \cdot (\Delta t^G - k_l)$, kJ.

b) w przypadku, gdy zawartość kwasu siarkowego i azotowego oznacza się z pozostałości po spaleniu próbki w bombie kalorymetrycznej, ze wzoru:

$$\sum k_i = Q_{dr} \cdot (m_{dr1} - m_{dr2}) + Q_{nb} \cdot m_{nb} + Q_{kol} \cdot m_{kol} + Q_{H_2SO_4} + Q_{HNO_3}, \text{ kJ}, \quad (27)$$

gdzie: $Q_{H_2SO_4}$, Q_{HNO_3} – ciepła syntezy kwasów siarkowego i azotowego wyznaczone z pomiarów, kJ.

Obliczone według wzoru (25) ciepło spalania przelicza się na inne stany paliwa, w tym na stan roboczy. Wzór przeliczeniowy wynika z poniższego rozumowania.

Ciepło spalania próbki analitycznej jest to efekt spalania paliwa w stanie powietrzno-suchym odniesiony do masy próbki, co można zapisać:

$$Q_s^a = \frac{Q_s}{m^a}, \text{ kJ/kg}, \quad (28)$$

gdzie: Q_s – ciepło wydzielone ze spalania paliwa (masy palnej), kJ;

m^a – masa próbki analitycznej paliwa, kg.

Gdyby spalaniu w bombie poddano próbkę paliwa roboczego (zawierającą dodatkowo wilgoć przemijającą W_{ex}^r), efekt cieplny byłby taki sam, bo ze spalania wody (W_{ex}^r) nie powstaje ciepło. Zatem ciepło spalania paliwa roboczego:

$$Q_s^r = \frac{Q_s}{m^r}, \text{ kJ/kg}, \quad (29)$$

gdzie: m^r – masa próbki paliwa roboczego, kg.

Po podzieleniu stronami równań (29) i (28) otrzymuje się:

$$\frac{Q_s^r}{Q_s^a} = \frac{m^a}{m^r} = \frac{m^r - m_{W_{ex}}}{m^r} = \left(1 - \frac{m_{W_{ex}}}{m^r}\right) = \left(1 - \frac{W_{ex}^r}{100}\right) = \left(\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}\right), \quad (30)$$

gdzie: $m_{W_{ex}}$ – masa wilgoci przemijającej;

stąd:

$$Q_s^r = \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} \cdot Q_s^a, \quad (31)$$

gdzie: W_t^r , W^a – zawartości wilgoci całkowitej w stanie roboczym i analitycznym paliwa, %.

Wartość opałowa

Wartość opałową paliwa w stanie analitycznym oblicza się ze wzoru, w którym, zgodnie z równaniem (4), uwzględnia się wilgoć zawartą w próbce analitycznej oraz wodę powstałą ze spalania wodoru zawartego w tejże próbce:

$$Q_j^a = Q_s^a - r \cdot \left(8,94 \cdot \frac{H^a}{100} + \frac{W^a}{100}\right), \text{ kJ/kg}, \quad (32)$$

gdzie: Q_s^a – ciepło spalania próbki analitycznej, kJ/kg;

r – ciepło parowania wody w temperaturze 25°C ($r = 2455$ kJ/kg);

H^a – zawartość wodoru w próbce analitycznej, %;

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %.

Jeżeli zawartość wodoru w paliwie nie jest znana, to jej przybliżoną wartość można obliczyć z zależności:

$$H^a = \frac{100 - A^a - W^a}{b}, \% \quad (33)$$

gdzie: A^a – zawartość popiołu w próbce analitycznej, %;

b – współczynnik przeliczeniowy, $b=18,5$ dla węgla kamiennego i $b=18$ dla brunatnego.

Wartość opałową próbki węgla w stanie analitycznym zazwyczaj przelicza się na stan roboczy paliwa. Wartość opałową paliwa roboczego oblicza się w sposób analogiczny jak przy paliwie analitycznym, zatem we wzorze (32) wystarczy uwzględnić udziały wodoru i wilgoci całkowitej w próbce roboczej (H^r i W_t^r):

$$Q_j^r = Q_s^r - r \cdot \left(8,94 \cdot \frac{H^r}{100} + \frac{W_t^r}{100} \right), \text{ kJ/kg.} \quad (34)$$

Po wyznaczeniu ze wzorów (32) i (34) ciepła spalania Q_s^a i Q_s^r oraz wstawieniu ich do (31) otrzymujemy wzór przeliczeniowy dla wartości opałowej paliwa w stanie roboczym:

$$Q_j^r = \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} \cdot \left(Q_j^a + r \cdot \frac{W^a}{100} \right) - r \cdot \frac{W_t^r}{100}, \text{ kJ/kg.} \quad (35)$$

1.3.6. Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru przeprowadza się zgodnie z wymogami producenta danego urządzenia. Konieczność sprawdzenia stałej kalorymetru najczęściej zachodzi po kilku miesiącach oznaczeń ciepła spalania lub po wymianie którejkolwiek części układu kalorymetrycznego. Oznaczanie należy przeprowadzić w tych samych warunkach, w jakich później będą przeprowadzane pomiary ciepła spalania. Pomiary wykonuje się identycznie, z tym że w miejsce badanej próbki stosuje się substancję o ściśle określonym cieple spalania. Najczęściej jest to kwas benzoesowy wzorcowy. Pojemność cieplną oblicza się z zależności wynikającej ze wzoru (25):

$$K = \frac{Q_s^{wz} \cdot m_{pr}^{wz} + \sum k_i'}{(\Delta t^G - k_1)}, \text{ kJ/K,} \quad (36)$$

gdzie: Q_s^{wz} - ciepło spalania paliwa wzorcowego, kJ/kg;

m_{pr}^{wz} - masa próbki paliwa wzorcowego, kg;

$\sum k_i'$ - suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne (spalenie drutu oporowego, nitki bawełnianej i synteza kwasu azotowego).

Pozostałe oznaczenia są takie same jak we wzorze (25).

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Cel i zakres ćwiczenia

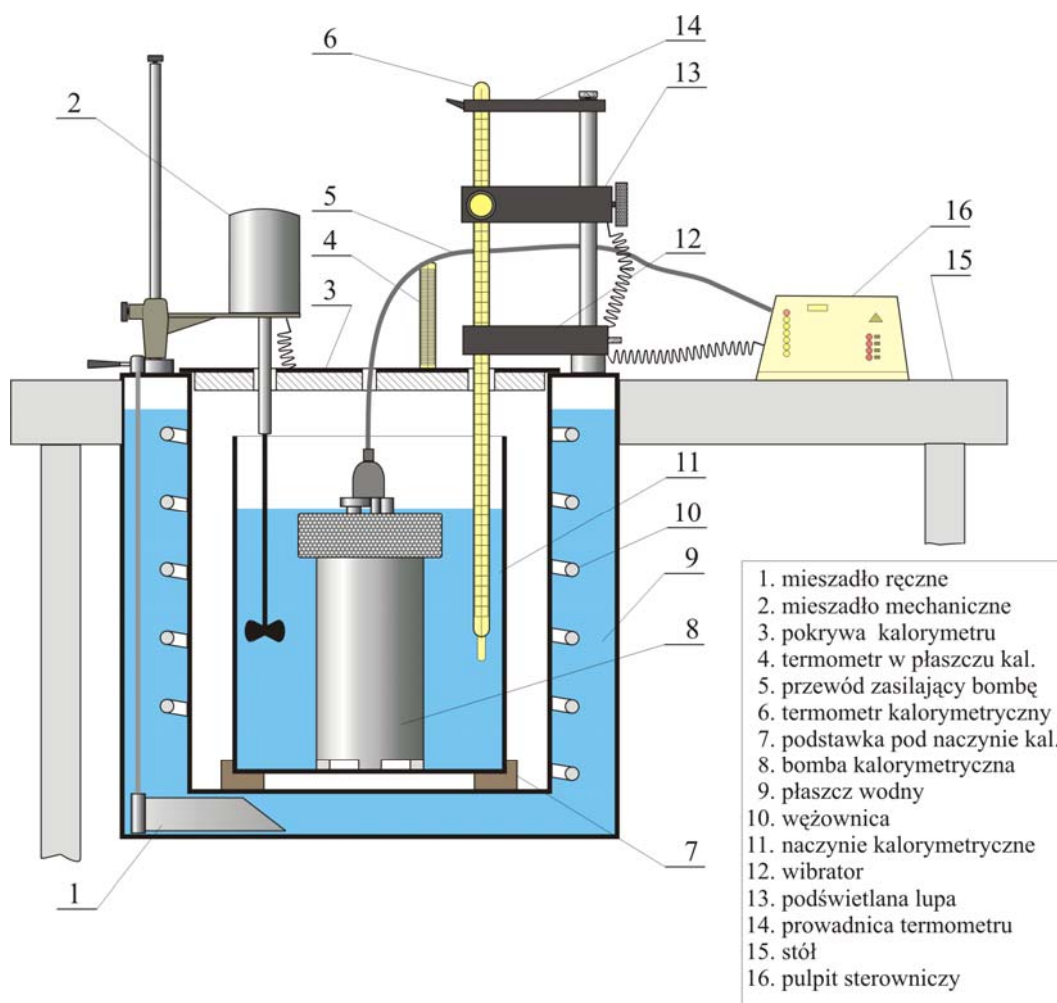
Ćwiczenie laboratoryjne pokazuje w jaki sposób za pomocą kalorymetru statycznego oznacza się ciepło spalania węgla. Pośrednim, dodatkowym, celem ćwiczenia może być także opanowanie umiejętności wyznaczania stałej kalorymetru.

Wykonujący ćwiczenie mają za zadanie nauczyć się czynności praktycznych polegających na:

- prawidłowym wykonaniu próbki węgla do spalania;
- przygotowaniu bomby kalorymetrycznej oraz kalorymetru do pomiarów;
- obsłudze kalorymetru podczas pomiarów i po ich zakończeniu;
- posługiwaniu się precyzyjnym termometrem cieczowym oraz wagą analityczną;
- analizie wyników pomiarów, ich skomentowaniu i poprawnym zastosowaniu odpowiednich wzorów do obliczenia ciepła spalania i wartości opałowej.

2.2. Budowa kalorymetru

W ćwiczeniu wykorzystywany jest kalorymetr typu KL-5 produkcji krajowej. Ogólna budowa urządzenia pokazana jest na rysunku 9., a podstawowe dane techniczne zestawione zostały w tabeli 4.

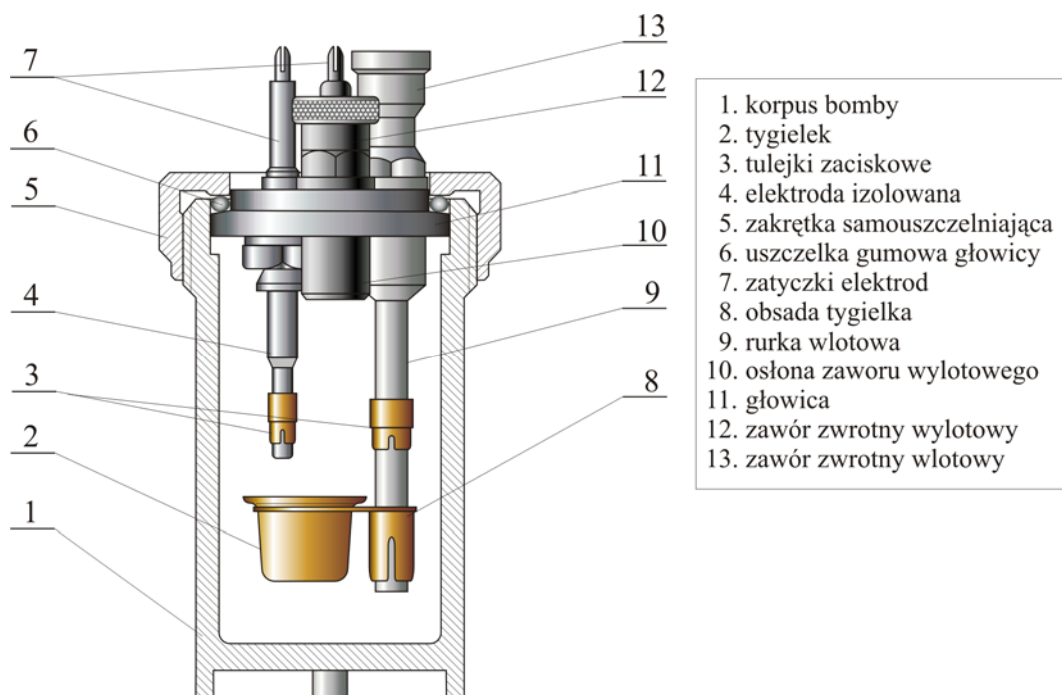


Rys. 9. Ogólna budowa kalorymetru KL-5.

Tabela 3. Charakterystyka techniczna kalorymetru KL-5.

Ciśnienie próbne bomby kalorymetrycznej	20 MPa
Pojemność bomby	0,405 dm ³
Pojemność naczynia kalorymetrycznego	4,4 dm ³
Pojemność płaszcza wodnego	15,5 dm ³
Masa kalorymetru bez wody	47 kg
Napięcie zasilania	220 V
Dokładność odczytu temperatury	0,002 K
Ciepło spalania drutu oporowego	6800 kJ/kg
Pojemność cieplna kalorymetru*	12,77 kJ/K

Najważniejsza część kalorymetru – **bomba kalorymetryczna** – wykonana jest ze stali kwasoodpornej (rys. 10). Składa się z cylindrycznego korpusu (1 na rys. 10.), głowicy zamykającej korpus (11) oraz pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej (5). Zakrętka posiada specjalnie osadzony pierścień gumowy (6), który pozwala na jej dokręcenie bez użycia klucza. Samouszczelnienie bomby następuje pod działaniem niewielkiego nawet ciśnienia wewnętrznego. W głowicy znajdują się dwa zawory zwrotne samoczynne: wlotowy (13), służący do napełniania bomby tlenem i wylotowy (12) do wypuszczania gazów spalinyowych. Zawór wlotowy połączony jest z rurką (9) sięgającą w głąb bomby i pozwalającą na wpuszczenie tlenu do bomby poniżej tygielka (2). Na rurce tej znajduje się obsada tygielka (8) oraz zacisk drutu zapłonowego (3). Rurka ta stanowi równocześnie jedną z elektrod, do których podłącza się drucik zapłonowy. Zawór wylotowy zwalnia się poprzez wkręcenie nakrętki (regulatora); umieszczona jest na niej zatyczka elektrody (7). Druga elektroda (4) jest izolowana od korpusu i głowicy oraz jest również przedłużona w głąb bomby i posiada zacisk drutu zapłonowego (3). W uchwycie obsady tygielka umieszcza się tygiel (2) wykonany ze stali kwasoodpornej.



Rys. 10. Budowa bomby kalorymetrycznej.

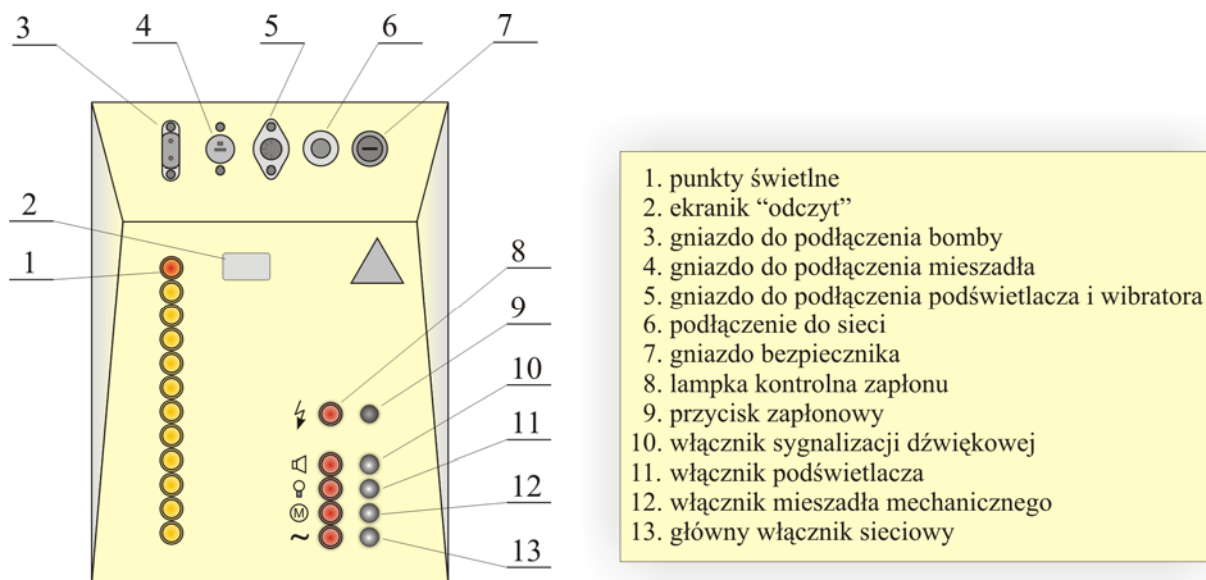
* Jeżeli prowadzący ćwiczenie nie poda innej wartości. Jeżeli w ćwiczeniu wykonuje się dodatkowo pomiar pojemności cieplnej kalorymetru, należy przyjąć wartość obliczoną z tego pomiaru.

Naczynie kalorymetryczne o kształcie walca (11 na rys. 9.) wykonane jest z blachy mosiężnej obustronnie niklowanej i chromowanej. W górnej części wyposażone jest w uchwyty służące do jego przenoszenia. Naczynie umieszcza się centralnie w płaszczu kalorymetru (9) na specjalnej podstawie izolującej cieplnie (7).

Płaszcz wodny kalorymetru (9 na rys. 9.), spełniający rolę termostatu, jest to wypełnione wodą cylindryczne naczynie z blachy mosiężnej niklowanej o podwójnych ściankach. W przestrzeni między ściankami płaszcza umieszczona jest wężownica (10) służąca do regulacji temperatury wody w płaszczu przy pomocy medium chłodzącego lub ogrzewającego (najczęściej także wody). Wężownica zakończona jest króćcami wyprowadzonymi na zewnątrz płaszcza, do których można podłączyć wąż z wodą. Wewnątrz płaszcza znajduje się także mieszadło ręczne (1) służące do wyrównywania temperatury wody. W górnej części płaszcza umieszczony jest otwór wlewowy zamknięty korkiem, w którym znajduje się termometr cieczowy pozwalający na pomiar temperatury wody w płaszczu. Do górnej części płaszcza przymocowana jest ponadto prowadnica mieszadła mechanicznego (2) oraz rura na której zamontowana jest ruchoma lupa (13), prowadnica termometru z blokadą (14) oraz wibrator (12). W czasie pomiaru płaszcz zamyka się dwudzielną pokrywą wykonaną z winiduru (3) z umieszczonymi w niej otworami do wprowadzenia termometru, mieszadła mechanicznego i przewodu zapłonowego (5).

Mieszadło mechaniczne (2 na rys. 9.) służące do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym osadzone jest na pręcie stanowiącym przedłużenie wału napędowego silnika elektrycznego stałobrotowego. Mieszadło można umieścić na dowolnej wysokości w naczyniu kalorymetrycznym; możliwy jest także jego obrót dookoła prowadnicy. Wirnik mieszadła jest izolowany cieplnie od silniczka elektrycznego poprzez specjalne sprzęgło.

Termometr kalorymetryczny (6 na rys. 9.) posiada zakres pomiarowy od 17 do 25°C o elementarnej podziałce 0,01°C. Przy użyciu podświetlanej lupy (13) temperaturę można odczytać z dokładnością do 0,005°C. Termometr można przesuwając równolegle do rury statywu, blokować jego położenie oraz obracać wraz z lupą i wibratorem. Wibrator (12) służy do okresowego wywoływania drgań termometru poprzez uderzanie weń specjalną dźwignią, w celu zapobieżenia zahamowaniu rtęci w kapilarze.

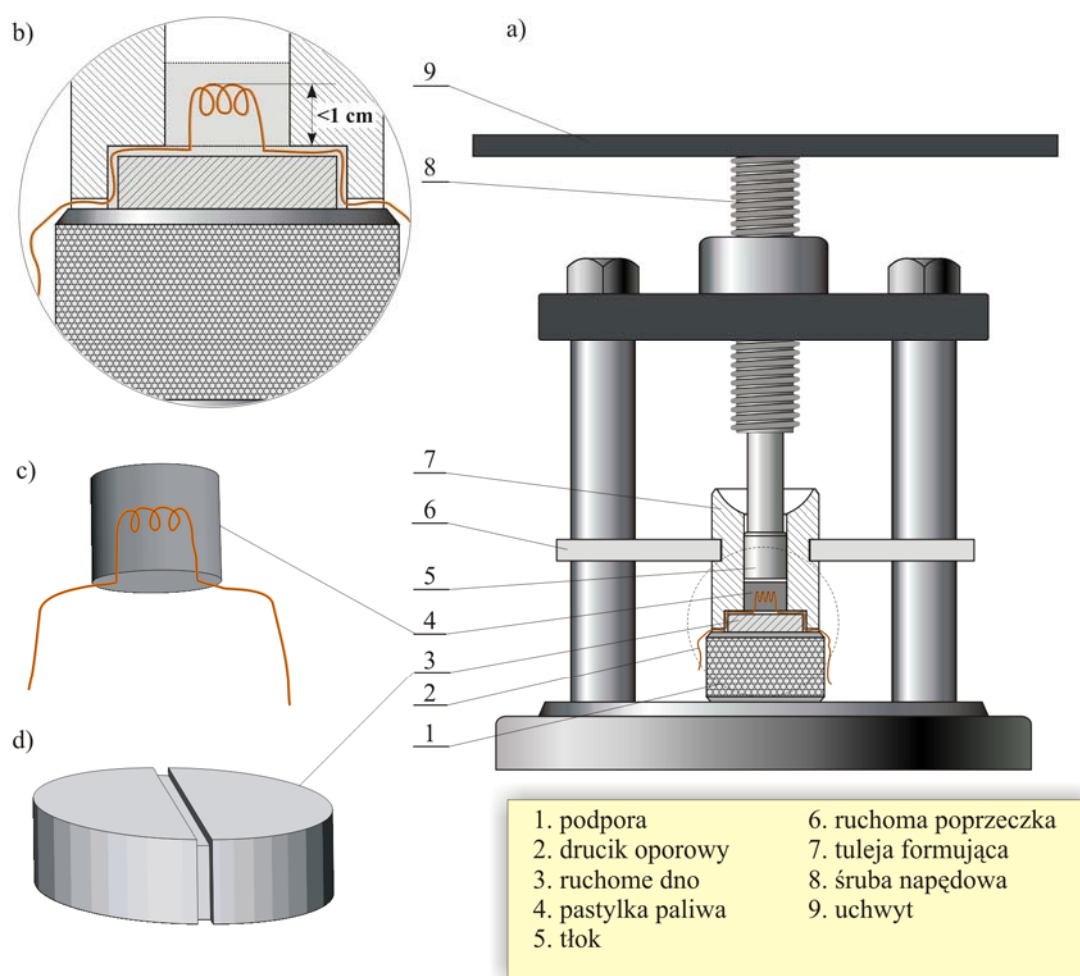


Rys. 11. Pulpit sterowniczy kalorymetru.

Pulpit sterowniczy (rys. 11) służy do uruchamiania i obsługi kalorymetru. W tylnej ścianie pulpitu znajduje się przewód z wtyczką do podłączenia kalorymetru do sieci (6 na rys. 11.) oraz gniazdka do podłączenia przewodów doprowadzających prąd do: podświetlacza lupy i wibratora (5), mieszadła (4),

elektrod bomby (3). Ponadto znajduje się tam gniazdo bezpiecznika (7). Na czołowej ścianie pulpitu są zamontowane wyłączniki: główny sieciowy (13), mieszadła (12), podświetlacza (11), sygnalizacji dźwiękowej (10), zapłonu (9). Włączenie każdego z tych przycisków powoduje zapalenie się odpowiedniej lampki kontrolnej. Wyjątek stanowi lampka kontrolna wyłącznika zapłonu (8), która po prawidłowym spaleniu próbki powinna zgasnąć przy wciśniętym przycisku. Z lewej strony pulpitu znajduje się 12 punktów świetlnych (1) zapalających się kolejno co 5 sekund i odmierzających czas między odczytami temperatury. Ostatnia, górna lampka jest koloru czerwonego i sygnalizuje ona moment, w którym należy odczytać temperaturę (co jedną minutę). Dodatkowo sygnalizuje to świecenie ekraniku (2) oraz sygnał dźwiękowy (przy włączonym przycisku (10)). Pulpit sterowniczy podłączony jest do sterownika znajdującego się pod spodem specjalnego stołu (15 na rys. 9.).

Kalorymetr wyposażony jest także w elementy pomocnicze, służące do przygotowania próbki paliwa i bomby kalorymetrycznej. Są to: prasa do sporządzania pastylek węgla (rys. 12.), statyw oraz podstawka do bomby kalorymetrycznej, urządzenia do napełniania bomby tlenem.



Rys. 12. Prasa do przygotowywania pastylek paliwa. Widok ogólny (a), sposób uformowania pastylki paliwa (b), brykiecik po sprasowaniu (c), denko tulei formującej (d).

2.3. Przebieg ćwiczenia

2.3.1. Ogólne wymagania pomiaru kalorymetrycznego. Czynności wstępne

Pomieszczenie, w którym mają być wykonywane pomiary powinno mieć stałą temperaturę, najlepiej w granicach 18-21°C, nie większą niż 25°C. Okna powinny wychodzić na północ, w pomieszczeniu nie powinno być przewiewów, a kalorymetr nie powinien znajdować się w pobliżu źródeł ciepła (np. kaloryferów). W czasie pomiaru okna i drzwi pomieszczenia powinny być zamknięte. Przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów należy sprawdzić czy spełnione są także następujące warunki.

- 1) Płaszcz wodny powinien być napełniony wodą o temperaturze zbliżonej do temperatury pomieszczenia (z dokładnością $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). W celu wyrównania temperatur przed odczytem wskazania termometru należy kilkakrotnie poruszyć mieszałem ręcznym.
- 2) Naczynie kalorymetryczne powinno być dokładnie umyte po poprzednich pomiarach. Należy je następnie napełnić wodą o niskiej twardości lub wodą destylowaną w ilości $2,7 \text{ dm}^3$.
- 3) **Początkową temperaturę wody w naczyniu kalorymetrycznym należy tak dobrać, aby temperatura wody w płaszczu była równa w przybliżeniu średniej arytmetycznej między końcową i początkową temperaturą okresu głównego. Praktycznie powinna być o $1\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ niższa od temperatury wody w płaszczu.**

2.3.2. Przygotowanie odważki paliwa (brykiecika)

Odważkę paliwa wykonuje się z próbki analitycznej węgla będącej na wyposażeniu stanowiska laboratoryjnego. Należy w tym celu pobrać od 0,8 do 1,5 g węgla (płaska łyżeczka od herbaty) i uformować brykiecik (pastylkę) za pomocą praski. Kolejność wykonywanych czynności jest następująca.

- 1) Odciąć około 12 cm drucika chromoniklowego (na wyposażeniu stanowiska) i wykonać w środkowej jego części 3-4 zwoje o średnicy około 3 mm (przy pomocy drutu stalowego, gwoźdźnia itp.).
- 2) Zważyć przygotowany drucik na wadze analitycznej z dokładnością do 0,2 mg.
- 3) Umieścić drucik na denku tulei formującej tak, aby zwoje znajdowały się na wysokości ok. 1 cm i miały szerokość pozwalającą swobodnie wprowadzić je do wnętrza tulei. Po sprasowaniu węgla, część drucika ze zwojami powinna znajdować się wewnątrz brykiecika. Końce drucika należy ułożyć w rowkach znajdujących się w denku, tak aby z obydwu stron pozostało jeszcze po kilka centymetrów do podłączenia do elektrod wewnątrz bomby. Denko z drucikiem należy następnie umieścić w tulei formującej, której dolne obrzeże także posiada rowki do ułożenia drucika. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, aby drucik był całkowicie ułożony w rowkach. Tak przygotowaną tuleję formującą należy umieścić na podporze prasy i na ruchomej poprzeczce. Całość powinna wyglądać tak, jak to pokazano na rysunku 12.b.
- 4) Wsypać odmierzoną ilość węgla do tulei formującej i energicznym ruchem sprasować brykiecik za pomocą tłoka poruszanego śrubą.
- 5) Złuzować tłok, usunąć podporę spod tulei oraz denko i, wprowadzając ponownie tłok do wnętrza, delikatnie wypchnąć brykiecik do podstawionego tygielka. Prawidłowo uformowany brykiecik powinien być zwarty, nie rozsypywać się; na zewnątrz powinny wystawać kilkucentymetrowe końcówki drucika oporowego (rys. 12.c).
- 6) Zważyć dokładnie oczyszczony tygielek na wadze analitycznej, włożyć do niego brykiecik i całość ponownie zważyć. Wynikowa masa węgla w brykieciku (po odjęciu masy drucika) nie powinna być większa niż 1,5 g. W przeciwnym razie należy delikatnie usunąć część brykiecika (zeskrobać), tak aby zmniejszyć jego wagę. Wszystkie ważenia należy wykonać z dokładnością do 0,2 mg.

Uwaga! Czynności związane z przygotowaniem brykiecika są dość trudne manualnie i należy je wykonywać precyzyjnie, tak aby czas na nie poświęcony nie był zbyt długi (w razie nieudanej próby, czynności 1-6 należy powtórzyć).

2.3.3. Przygotowanie bomby kalorymetrycznej

Wszystkie elementy bomby kalorymetrycznej powinny być czyste. Wszelkie pozostałości po poprzednich pomiarach, naloty, powinny być dokładnie usunięte, a całość przemyta spirytusem lub benzyną. Prawidłowe przygotowanie bomby powinno przebiegać w następującej kolejności.

- 1) Na dno korpusu bomby wlać za pomocą strzykawki lub pipety 2 cm^3 wody destylowanej (dostarczonej przez prowadzącego ćwiczenie).
- 2) Głowicę bomby umieścić na specjalnym statywie. Tygielek wraz z brykiecikiem umieścić na uchwycie znajdującym się na przedłużeniu elektrody.
- 3) Końce drucika oporowego dokładnie zamocować przy pomocy tulejek zaciskowych do elektrod. Drucik nie powinien dotykać do innych metalowych części bomby, ani do tygielka.
- 4) Głowicę zdjąć ostrożnie ze statywu i wstawić do korpusu bomby umieszczonego uprzednio na specjalnej podstawie. Zamknąć bombę dokręcając ręcznie nakrętkę samouszczelniającą.
- 5) Zawór wlotowy bomby połączyć z butlą tlenową (na wyposażeniu stanowiska) za pomocą gumowego przewodu ciśnieniowego i reduktora. Zawór wylotowy otworzyć poprzez **wkręcenie** nakrętki radełkowej.
- 6) Odkręcić ostrożnie zawór butli tlenowej i przepłukać bombę przez kilkanaście sekund. Następnie zamknąć zawór wylotowy przez **odkręcenie** nakrętki i napełnić bombę tlenem do ciśnienia 2,5 MPa dla węgla kamiennego lub 2 MPa dla węgla brunatnego.
- 7) Odłączyć instalację tlenową.

2.3.4. Przygotowanie kalorymetru do pomiarów

Po przygotowaniu bomby należy umieścić naczynie kalorymetryczne centralnie na dnie płaszcza na specjalnej podstawie izolacyjnej. Końcowe czynności należy wykonywać w następującej kolejności.

- 1) Umieścić ostrożnie bombę kalorymetryczną na dnie naczynia (pośrodku). Bomba powinna być całkowicie zanurzona, wystawać powinny tylko zatyczki elektrod i końcówka zaworu wlotowego. Jeżeli z bomby wydzielają się pęcherzyki powietrza, świadczy to o jej nieszczelności. Należy wówczas wyjąć ją z naczynia, osuszyć, otworzyć zawór wylotowy i odkręcić nakrętkę samouszczelniającą. Usunąć nieszczelność i ponownie przygotować bombę.
- 2) Podłączyć do elektrod wtyczkę doprowadzającą napięcie zapłonowe, umieścić w naczyniu pomiędzy korpusem bomby a ściankami termometr kalorymetryczny oraz mieszadło. Zbiornik z rtęcią termometru powinien znajdować się w połowie wysokości wody w naczyniu. Ani mieszadło, ani termometr nie mogą dotykać do ścianki naczynia lub do korpusu bomby.
- 3) Ustawić w jednej linii pręt mieszadła, termometr oraz końcówkę termometru w taki sposób, aby pasowały do otworów w dwudzielnej pokrywie z winiduru, którą należy umieścić w górnej części płaszcza. Po zamknięciu pokrywy należy dokonać korekty położenia elementów w naczyniu i sprawdzić czy mieszadło nie obija się o ścianki naczynia lub o bombę (poprzez chwilowe włączenie silniczka).

2.3.5. Wykonanie pomiarów kalorymetrycznych

Po przygotowaniu kalorymetru należy uruchomić mieszadło mechaniczne oraz odnotować temperaturę płaszcza wodnego. Następnie należy odczekać około 5 minut w celu wyrównania temperatury w kalorymetrze. Po tym czasie przystępuje się do właściwych pomiarów.

1. Włączyć przycisk podświetlacza skali w lupie i rozpocząć odczytywanie i notowanie temperatur w momentach sygnalizowanych na pulpicie sterowniczym zapaleniem się czerwonego górnego punktu świetlnego i ekraniku. Można dodatkowo włączyć przycisk sygnału dźwiękowego. Odczytów dokonuje się w odstępach jednonominutowych z dokładnością $0,005^{\circ}\text{C}$.

2. Po dokonaniu 6. odczytu temperatury, czyli po zakończeniu okresu początkowego, należy natychmiast nacisnąć przycisk zapłonowy. Przy prawidłowym spalaniu się próbki paliwa czerwona lampka sygnalizacyjna zapali się i zgaśnie po ułamku sekundy. Dopiero wtedy należy zwolnić przycisk zapłonu.

Uwaga! W momencie zapłonu i bezpośrednio po nim nie należy pochylać się nad kalorymetrem.

3. Okres główny zaczyna się po prawidłowym przebiegu spalania w bombie i charakteryzuje się dość gwałtownym wzrostem temperatury w początkowej jego fazie. Należy zatem zwrócić szczególną uwagę na poprawne odczytywanie temperatur. Okres główny kończy się z chwilą, gdy kolejna odczytana temperatura jest niższa lub taka sama jak poprzednia. Ostatnią temperaturą tego okresu jest temperatura najwyższa lub pierwsza z jednakowych temperatur. W zależności od wielkości brykiecika oraz temperatury otoczenia podczas pomiarów, okres główny może trwać od kilku do kilkunastu lub kilkudziesięciu minut.
4. Okres końcowy zaczyna się bezpośrednio po ostatnim odczycie temperatury w okresie głównym i trwa 5 minut. Dokonuje się wtedy 5. odczytów temperatury. Ostatni odczyt kończy właściwy pomiar kalorymetryczny.

2.3.6. Czynności końcowe

Po zakończeniu pomiarów należy wykonać następujące czynności.

1. Wyłączyć mieszadło mechaniczne, wibrator, podświetlacz i główny wyłącznik sieciowy.
2. Zdjąć pokrywy kalorymetru, wysunąć i zabezpieczyć termometr, wysunąć mieszadło mechaniczne. Odłączyć wtyczkę przewodu zapłonowego i wyjąć bombę z naczynia kalorymetrycznego.
3. Osuszyć bombę ściereczką, wypuścić gazy spalinowe odkręcając zawór wylotowy i odkręcić nakrętkę samouszczelniającą.
4. Wyjąć głowicę i sprawdzić, czy nastąpiło całkowite spalanie próbki paliwa – w tygielku powinny pozostać tylko drobiny popiołu i żużla oraz niespalone części drucika.
5. Zważyć niespalone części drucika a tygielek dokładnie oczyścić.
6. Jeżeli ciepło spalania wyznacza się z uwzględnieniem ciepła syntezy kwasu siarkowego i azotowego, wewnątrz bomby i tygla należy spłukać wodą destylowaną do zlewki. W ćwiczeniu nie wykonuje się tych oznaczeń, zatem wewnątrz bomby po dokładnym wypłukaniu wodą należy wytrzeć do sucha.
7. Naczynie kalorymetryczne opróżnić i wysuszyć.

2.3.7. Protokół z pomiarów kalorymetrycznych ciepła spalania

Wszystkie pomiary wykonywane zgodnie z punktami 2.3.1. – 2.3.6. należy umieścić w sprawozdaniu w postaci protokołu, którego wzór przedstawiono poniżej.

Temperatura otoczenia $t_0 =$ °C											
Temperatura wody w płaszczu kalorymetru..... $t_z =$ °C											
Masa tygielka $m_t =$ g											
Masa drucika przed spaleniem $m_{dr1} =$ g											
Masa drucika po spaleniu $m_{dr2} =$ g											
Masa tygielka z brykietkiem..... $m_c =$ g											
Masa netto próbki paliwa ($m_c - m_t - m_{dr1}$) $m_{pr} =$ g											
Okres początkowy k=5		Okres główny, liczba pomiarów n =							Okres końcowy m=5		
L.p.	t_i^P [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^K [°C]
0		1		7		13		19		1	
1		2		8		14		20		2	
2		3		9		15		21		3	
3		4		10		16		22		4	
4		5		11		17		23		5	
5		6		12		18		24			

2.4. Wykonanie sprawozdania

W sprawozdaniu należy zamieścić:

1. Krótki opis czynności wykonywanych podczas ćwiczenia laboratoryjnego i ewentualne uwagi co do prawidłowości przebiegu pomiarów.
2. Protokół z pomiarów kalorymetrycznych.
3. Przebieg zmian temperatury (w °C) w naczyniu kalorymetrycznym w czasie pomiarów.
Przyjąć, że odczyty temperatur dokonywane były w jednakowych odstępach $\Delta\tau = 1$ min. Na wykresie zaznaczyć okres początkowy, główny i końcowy, numery odczytów temperatury zgodnie z protokołem oraz charakterystyczne temperatury (początkowe, końcowe oraz średnie).
4. Obliczenie ciepła spalania próbki analitycznej węgla.

- Obliczyć przyrost temperatury w okresie głównym Δt^G (patrz objaśnienie pod wzorem (10)).
- Obliczyć średnie szybkości przyrostu temperatury w okresie początkowym i końcowym (a^P , a^K) z zależności (18a) i (18b) oraz średnie temperatury w okresie początkowym, głównym i końcowym (t_{sr}^P , t_{sr}^K , t_{sr}^G) z zależności (18c), (18d) i (22a).
- Obliczyć stałą chłodzenia kalorymetru ze wzoru:

$$K_0 = \frac{a^P + a^K}{t_{sr}^P + t_{sr}^K}, [\text{K/min}]$$

- Poprawkę temperaturową należy wyliczyć dwoma sposobami, tzn. wg wzorów (22) i (24) a następnie porównać wyniki. Do dalszych obliczeń przyjąć wartość obliczoną wzorem (22).
- Sumę poprawek na dodatkowe efekty cieplne należy obliczyć ze wzoru (26) bez uwzględniania ciepła spalania nitki bawełnianej i kolodiu. Przyjąć, że zawartość siarki w próbce analitycznej wynosi 1 %.
- Obliczyć ciepło spalania ze wzoru (25).

5. Obliczenie wartości opałowej próbki analitycznej.
Przyjąć (o ile prowadzący ćwiczenie nie poda innych danych), że badane paliwo w stanie roboczym zawiera $W_t^r = 10\%$ wilgoci całkowitej, $W_h^r = 7\%$ i wilgoci higroskopijnej oraz $A^r = 12\%$ popiołu.
Posługując się wzorem (34) obliczyć wartość opałową badanej próbki węgla.
6. Przeliczenie uzyskanych wartości ciepła spalania i wartości opałowej na stan roboczy.
Przyjmując założenia z poprzedniego punktu, przeliczyć uzyskane wyniki wg wzorów (31) i (35).
7. Uwagi i wnioski.

3. LITERATURA

1. „Pomiary cieplne” (red. J. Kulesza). Warszawa, WNT 1993.
2. „Pomiary cieplne i energetyczne” (red. M. Mieszkowski). Warszawa, WNT 1983.
3. Wojciechowski J.: „Pomiary w elektrowniach ciepłych”. Warszawa, PWT 1958.
4. Opis techniczny i instrukcja obsługi kalorymetru KL-5.
5. PN-81/G-04513 Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej.

Protokół z pomiarów kalorymetrycznych

Temperatura otoczenia $t_0 =$ °C											
Temperatura wody w płaszczu kalorymetru $t_z =$ °C											
Masa tygielka $m_t =$ g											
Masa drucika przed spaleniem $m_{dr1} =$ g											
Masa drucika po spaleniu $m_{dr2} =$ g											
Masa tygielka z brykeciem $m_c =$ g											
Masa netto próbki paliwa ($m_c - m_t - m_{dr1}$) $m_{pr} =$ g											
Okres początkowy k=5		Okres główny, liczba pomiarów n =								Okres końcowy m=5	
L.p.	t_i^P [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^G [°C]	L.p.	t_i^K [°C]
0		1		7		13		19		1	
1		2		8		14		20		2	
2		3		9		15		21		3	
3		4		10		16		22		4	
4		5		11		17		23		5	
5		6		12		18		24			