

$$\frac{- 6700 (0,0060 - 0,0014)}{1,2456} - 94,5 \cdot 1 = 21\,360 \text{ kJ/kg.}$$

Wartość opałową badanego paliwa odniesioną do stanu roboczego obliczono z zależności (6.20)

$$Q_{iII}^r = 21\,400 \frac{100 - 13,15}{100 - 8,22} -$$

$$- 24,505 (8,94 \cdot 4,05 + 13,15) = 19\,000 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{iIII}^r = 21\,360 \frac{100 - 13,5}{100 - 8,22} -$$

$$- 24,505 (8,94 \cdot 4,05 + 13,15) = 18\,960 \text{ kJ/kg.}$$

Przeprowadzone pomiary i obliczenia dla każdej metody należałoby powtórzyć. Jeżeli różnica między uzyskanymi wynikami byłaby mniejsza od 167 kJ/kg, za wynik powinno się przyjąć średnią arytmetyczną z obu wartości.

## 5. KALORYMETRIA PALIW PŁYNNYCH

### 5.1. POBIERANIE PRÓBEK GAZU

Dla oznaczenia ciepła spalania i wartości opałowej paliwa gazowego, próbki gazu można pobierać w sposób ciągły lub okresowy. Najczęściej stosuje się ciągły pobór próbek gazu, podłączając bezpośrednio układ pomiarowy za pomocą elastycznego przewodu (węża) do źródła gazu (np. rurociągu).

W przypadku okresowego poboru próbek, ze źródła pobiera się gaz do specjalnych pojemników, tzw. aspiratorów, w ilości takiej, jaka jest wymagana do wykonania oznaczenia. Przy tym poborze próbek należy zwrócić uwagę, aby aspiratory były wykonane z materiału nie reagującego chemicznie ze składnikami pobieranego gazu.

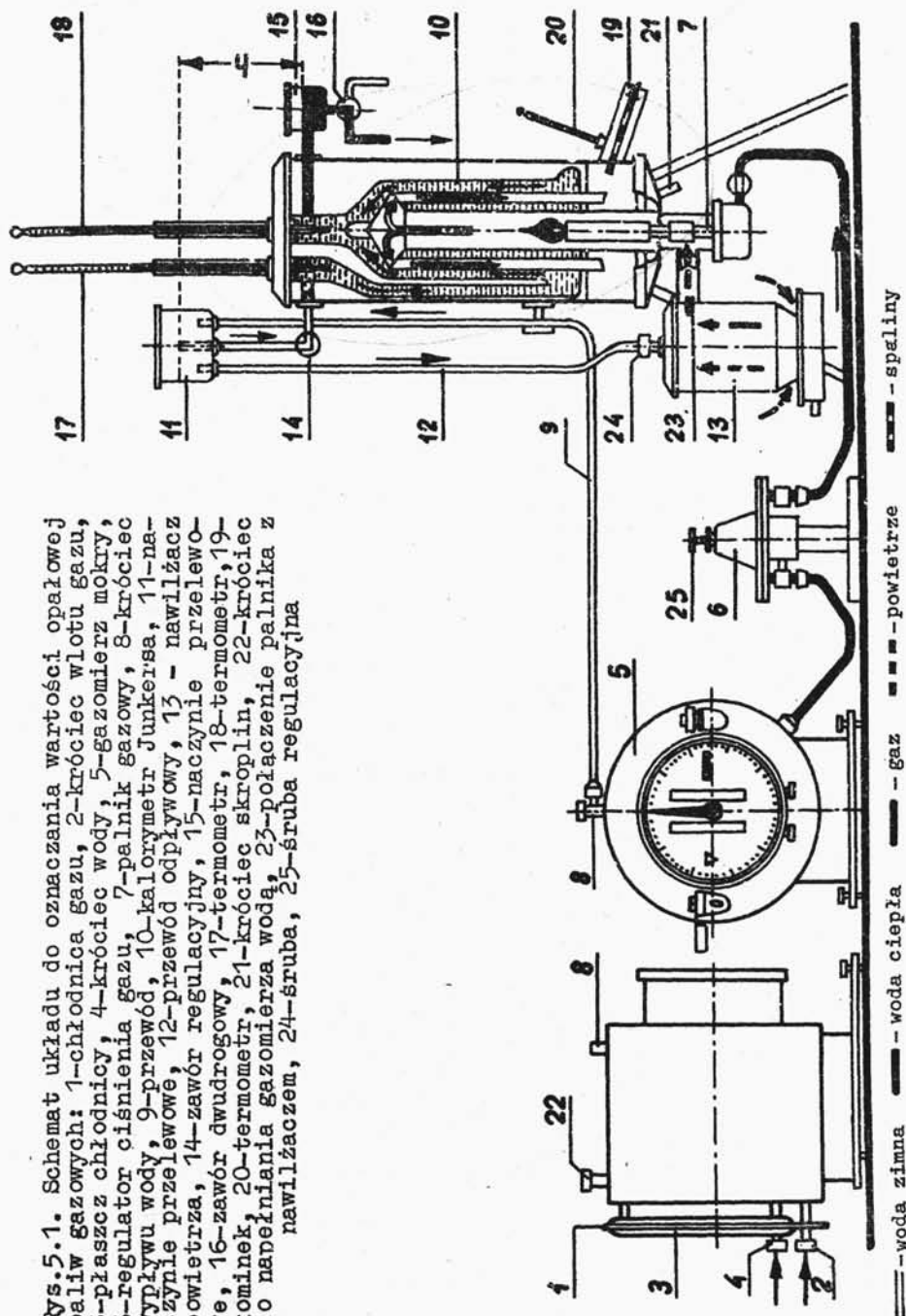
## 5.2. OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ PALIW GAZOWYCH

Ciepłem spalania paliwa gazowego nazywa się ilość ciepła uzyskaną przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki objętości paliwa odniesionej do stanu normalnego (umownego) po ochłodzeniu produktów spalania do temperatury początkowej substratów, przy czym para wodna znajdująca się w spalinach ulegnie skropleniu. Natomiast wartość opałowa jest to ciepło spalania pomniejszone o ciepło wtórne, zawarte w parze wodnej uzyskanej w procesie spalania.

### 5.2.1. KALORYMETR JUNKERSA

Wartość opałową paliw gazowych i ciekłych o dużej lotności (niskiej temperaturze nasycenia) najczęściej wyznacza się w kalorymetrze Junkersa pokazanym na rys.5.1. Zasada pomiaru polega na pomiarze przyrostu temperatury wody chłodzącej, przepływającej ze stałym natężeniem przepływu przez przeponowy wymiennik ciepła. Czynnikiem podgrzewającym wodę są spaliny uzyskane ze spalania zmierzonej ilości paliwa w sposób ciągły w palniku gazowym. Palnik 7 za pomocą zamknięcia bagnetowego umieszczony jest w osi komory spalania wymiennika ciepła. Spaliny powstające przy spalaniu paliwa gazowego płyną ku górze do komory nawrotnej, a następnie rozprzeczają się do rurek (płomieniówek) i płyną w dół do kolektora. Kolektor połączony jest z kominkiem 19, przez który spaliny usuwane są na zewnątrz wymiennika. W najniższym punkcie kolektora spalin przyspawany jest króciec 21, który służy do odprowadzania wody powstającej z wykraplania pary wodnej w spalinach. Z kolei woda chłodząca dopływa poprzez naczynie przelewowe 11, zawór regulacyjny 14 oraz cylindryczną komorę do dolnej części płaszcza wymiennika; stąd woda omijając płomieniówki płynie ku górze. Wymiana ciepła między gorącymi spalinami, a wodą chłodzącą następuje w przeciwnym kierunku, ponieważ spaliny z komory nawrotnej płyną rurekami (płomieniówkami) w dół wymiennika, a woda w płaszczu w kierunku przeciwnym. W górnej części kalorymetru podgrzana woda płynie do wspólnego kolektora, a następnie z kolektora poziomym przewodem odpływa do naczynia przelewowego 15.

Rys.5.1. Schemat układu do oznaczania wartości opałowej paliw gazowych: 1-chłodnica gazu, 2-króciec wlotu gazu, 3-płaszcz chłodniczy, 4-króciec wody, 5-gazomierz mokry, 6-regulator ciśnienia gazu, 7-palnik gazowy, 8-króciec wypływu wody, 9-przewód, 10-kalorymierz Junkersa, 11-naczynie przelewowe, 12-przewód odpływowy, 13 - nawilżacz powietrza, 14-zawór regulacyjny, 15-naczynie przelewowe, 16-zawór dwudrogowy, 17-termometr, 18-termometr, 19-kominek, 20-termometr, 21-króciec skroplin, 22-króciec do napełniania gazomierza wodą, 23-połączenie palnika z nawilżaczem, 24-śruba, 25-śruba regulacyjna



Zadaniem naczynia przelewowego znajdującego się na dopływie wody do wymiennika i na odpływie z kalorymetru jest utrzymanie stałej wysokości słupa wody  $h$ , a tym samym stałej różnicy ciśnień, co zapewnia stałe natężenie przepływu wody chłodzącej przez wymiennik. Temperatura wody na dopływie do wymiennika mierzona jest za pomocą termometru 17 zainstalowanego w komorze cylindrycznej, a podgrzanej wody, dobrze wymieszanej, za pomocą termometru 18 umieszczonego w kolektorze zbiorczym na odpływie.

W celu ograniczenia wymiany ciepła z otoczeniem drogą promieniowania, płaszcz metalowy kalorymetru wewnątrz i zewnątrz jest poniklowany, a dodatkową izolację cieplną stanowi warstwa powietrza pomiędzy wymiennikiem i płaszczem.

#### 5.2.2. UKŁAD POMIAROWY

Zasadniczymi elementami układu pomiarowego do oznaczania wartości opałowej paliw gazowych są:

- kalorymetr Junkersa,
- specjalny palnik do spalania paliw gazowych,
- nawilżacz powietrza,
- stabilizator ciśnienia,
- gazomierz mokry.

Schemat układu kalorymetrycznego pokazano na rys.5.1.

Badany gaz płynie króćcem 2 do chłodnicy gazu 1, a następnie do laboratoryjnego gazomierza mokrego 5. Gaz chłodzony jest wodą wodociągową, która króćcem 4 dopływa do płaszcza chłodnicy 3. Zadaniem gazomierza jest pomiar objętości gazu, przy czym należy zmierzyć również nadciśnienie i temperaturę gazu (za pomocą manometru U-rurkowego i termometru szklanego - przyrządy te umieszczone są przy gazomierzu). Gazomierz obok swego podstawowego przeznaczenia spełnia rolę nawilżacza gazu. Można więc przyjąć, że gaz dopływający do palnika jest nasycony parą wodną i ochłodzony do stałej temperatury, równej temperaturze wody chłodzącej dopływającej do kalorymetru. Pomiędzy gazomierzem a palnikiem znajduje się stabilizator ciśnienia gazu (typu membranowego) 6, którego zadaniem jest utrzymanie stałego ciśnienia gazu dopływającego do palnika. Ciśnienie gazu reguluje się za pomocą śrubki 25.

Jednocześnie woda chłodząca płynie przewodem 9 z chłodnicy gazu do zbiornika przelewowego 11. Ze zbiornika wymagana ilość wody kierowana jest za pomocą zaworu regulacyjnego 14, do wymiennika ciepła, natomiast pozostała ilość wody przewodem 12 płynie do nawilżacza powietrza 13. W nawilżaczu powietrze potrzebne do spalania gazu kontaktuje się w przeciwprądzie z wodą odpływającą do kanalizacji. Takie rozwiązanie zapewnia ochłodzenie powietrza do temperatury gazu i równoczesne jego nawilżenie do stanu nasycenia. W czasie pomiaru palnik gazowy połączony jest z nawilżaczem powietrza w układ zamknięty za pomocą T-kształtki na zamknięcie bagnetowe.

### 5.2.3. WARUNKI WYKONYWANIA POMIARU

Warunkiem prawidłowego oznaczenia wartości opałowej gazu za pomocą kalorymetru przepływowego jest zachowanie ustalonych warunków energetycznych kalorymetru w czasie pomiaru. Warunki ustalone będą zachowane wówczas, gdy stałe będą następujące wielkości:

- masa wody przepływająca w jednostce czasu przez kalorymetr (stały strumień masy),
- temperatura wody  $t_{w1}$  przed kalorymetrem,
- masa gazu spalana w palniku w jednostce czasu.

W czasie pomiaru powinna być również stała temperatura wody za wymiennikiem  $t_{w2}$ ; przy czym strumień masy wody przepływającej przez kalorymetr należy tak wyregulować zaworem regulacyjnym 14, aby średnia arytmetyczna z temperatur wody dopływającej i odpływającej była równa temperaturze otoczenia. Największą dokładność pomiaru uzyskuje się przy różnicy temperatur  $\Delta t = 10 \text{ K}$ .

Z definicji ciepła spalania i wartości opałowej wynika, że spalanie gazu powinno być całkowite i zupełne oraz spaliny odpływające z kalorymetru powinny mieć taką samą temperaturę jak paliwo i powietrze. Aby spełnić pierwszy warunek, trzeba palnik ustawić na zewnątrz komory spalania i tak wyregulować dopływ powietrza, żeby gaz spalał się płomieniem niebiesko-zielonym. Świeący płomień świadczy o spalaniu niezupełnym; wówczas na ściankach kalorymetru wydziela się sadza.

W przypadku, gdy kalorymetr nie jest zanieczyszczony od strony wody osadem kamienia wodnego, a od strony spalin sadzami, wówczas temperatura odpływających spalin jest w przybliżeniu równa temperaturze wody dopływającej do kalorymetru. Wynika z tego, że warunkiem przeprowadzenia prawidłowego pomiaru jest zachowanie równości temperatur: wody dopływającej, paliwa i powietrza. Opisane wcześniej rozwiązanie układu pomiarowego zapewnia spełnienie tego warunku. Poza tym układ ten zapewnia nasycenie parą wodną gazu i powietrza dopływającego do palnika, co jest konieczne przy określaniu ciepła spalania i wartości opałowej z dużą dokładnością. Z teorii spalania wynika, że w kalorymetrze następuje tylko wówczas całkowite skroplenie pary wodnej zawartej w spalinach, gdy masa pary wodnej znajdująca się w mieszance gazu i powietrza, spalana w palniku, jest równa masie pary wodnej zawartej w spalinach odpływających z kalorymetru Junkersa.

#### 5.2.4. WYKONANIE POMIARU

Przed właściwym pomiarem układ kalorymetryczny należy doprowadzić do stanu ustalonej równowagi. W tym celu należy uruchomić palnik na zewnątrz kalorymetru i tak wyregulować, aby mieszanka gaz-powietrze spalała się płomieniem nieświecącym (niebiesko-zielonym). Płomień stabilny oraz niebiesko-zielony uzyskuje się poprzez dobór odpowiedniej dyszy i wyregulowanie dopływu powietrza do palnika. Tak przygotowany palnik wstawia się do komory spalania kalorymetru, przez który przepływa woda chłodząca. Strumień masy wody przepływającej przez kalorymetr należy tak wyregulować zaworem regulacyjnym, aby średnia temperatura przepływającej wody była równa temperaturze otoczenia. Wynika to z ogólnego bilansu energetycznego kalorymetru, który można określić następującym równaniem

$$Q_p = \Delta U + Q_w \pm Q_o, \quad (5.1)$$

gdzie:

$Q_p$  - ilość ciepła uzyskana ze spalania paliwa, kJ,

$\Delta U$  - przyrost energii wewnętrznej kalorymetru, kJ,

$Q_w$  - ilość ciepła przekazana wodzie chłodzącej, kJ,

$Q_o$  - ilość ciepła wymienionego z otoczeniem, kJ.

Ponieważ pomiar odbywa się w stanie ustalonym można przyjąć, że  $\Delta U = 0$ .

W przypadku spełnienia warunku

$$t_f = \frac{t_{w1} + t_{w2}}{2} = t_o, \quad (5.2)$$

ilość ciepła  $Q_o = 0$ , ponieważ

$$Q_o = k F (t_o - t_f), \quad (5.3)$$

gdzie:

$t_f$  - średnia temperatura wody w kalorymetrze,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$t_{w1}$  - średnia temperatura wody na dopływie,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$t_{w2}$  - średnia temperatura wody na odpływie,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$t_o$  - temperatura otoczenia,  $^{\circ}\text{C}$ ,

$k$  - współczynnik przenikania ciepła,  $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ ,

$F$  - pole powierzchni kalorymetru,  $\text{m}^2$ .

Producent kalorymetru Junkersa zaleca stosowanie różnicy temperatur wody w przybliżeniu równej 10 K. Równocześnie jednak wymaga, aby początkowa temperatura wody chłodzącej była o 6 K niższa od temperatury pomieszczenia, w którym przeprowadzany jest pomiar; pomieszczenie powinno być jasne, klimatyzowane. Po osiągnięciu przez układ stanu ustalonego rozpoczyna się właściwy pomiar. W chwili rozpoczęcia pomiaru należy wykonać następujące czynności:

- obrócić kurek 16 o  $90^{\circ}$  i skierować strumień wypływającej wody do naczynia mierniczego,
- podstawić menzurkę pod króciec, z którego odpływają skropliny,
- dokonać odczytu gazomierza, nadciśnienia i temperatury gazu oraz pierwszych odczytów temperatur wody:  $t_{w1}$  i  $t_{w2}$ .

Następne odczyty temperatur wody wykonywać w stałych odstępach czasu, najlepiej wg wskazań gazomierza. Odstępy czasu pomiędzy kolejnymi odczytami należy tak dobrać, aby w czasie pomiaru ilość odczytów wynosiła ok.10. W czasie pomiaru spala

się 20 + 40 l gazu; jeden pełny obrót wskazówki gazomierza określa 5 l gazu. Gdy wskazówka wskaże końcową objętość spalane go gazu, należy przez obrót kurka 16 przerwać dopływ wody do naczynia pomiarowego, odstawić menzurkę ze skroplinami oraz odczytać jeszcze raz temperaturę i nadciśnienie gazu.

#### 5.2.5. OBLICZENIA CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ GAZU

Ciepło spalania gazu oblicza się z ogólnego bilansu energetycznego kalorymetru - równanie 5.1). Po pominięciu  $\Delta U$  i  $Q_0$  (wyjaśnione było poprzednio) równanie (5.1) przyjmie postać

$$Q_p = Q_w, \quad (5.4)$$

$$Q_s^r V_u = m_w C_w \Delta t,$$

$$Q_s^r = \frac{m_w C_w \Delta t}{V_u}, \quad \text{kJ/um}^3, \quad (5.5)$$

gdzie:

- $m_w$  - masa wody przepływającej przez kalorymetr, kg,
- $C_w$  - ciepło właściwe wody, kJ/kg K,
- $\Delta t$  - średni przyrost temperatury wody w kalorymetrze, K,
- $V_u$  - objętość spalonego gazu zredukowana do warunków umownych,  $\text{um}^3(\text{Nm}^3)$ .

Objętość spalonego gazu oblicza się (z równania stanu gazu) wg wzoru

$$V_u = V \frac{p_b + \Delta p - p_s}{p_n} \frac{T_u}{T_g}, \quad \text{um}^3, \quad (5.6)$$

gdzie:

- $V$  - objętość gazu zmierzona za pomocą gazomierza,  $\text{m}^3$ ,
- $p_b$  - ciśnienie barometryczne, Pa,
- $\Delta p$  - nadciśnienie gazu za gazomierzem, Pa,
- $p_s$  - ciśnienie nasycenia pary wodnej odpowiadające temperaturze gazu  $T_g$ , Pa,
- $T_g$  - bezwzględna temperatura gazu, K,
- $T_u$  - temperatura w warunkach umownych, K,
- $p_u$  - ciśnienie w warunkach umownych, Pa.

Wartość opałową oblicza się z zależności

$$Q_1^r = Q_s^r - \frac{r m_s}{V_u}, \quad \text{kJ/um}^3, \quad (5.7)$$



gdzie:

$m_s$  - masa wykroplonej wody ze spalin, kg,

$r$  - ciepło parowania wody przy temperaturze  $0^{\circ}\text{C}$ , kJ/kg.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną co najmniej z dwóch oznaczeń, których wyniki nie powinny się różnić więcej niż o  $120 \text{ kJ/um}^3$ .

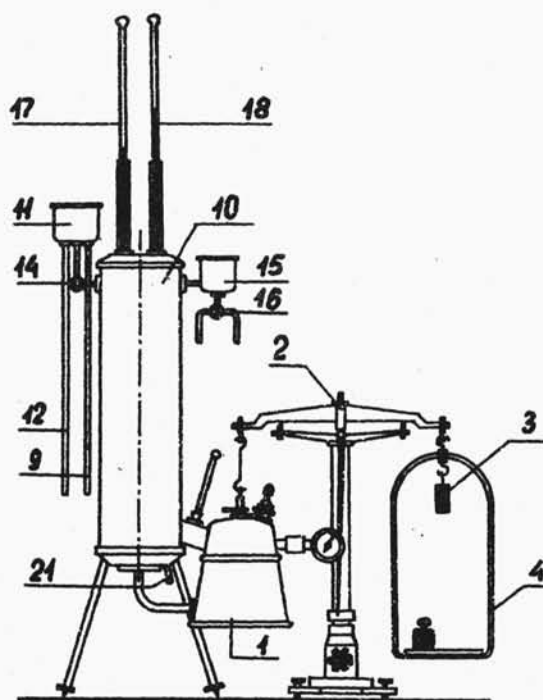
### 5.3. POBIERANIE PRÓBEK PALIWA CIEKŁEGO

Przy oznaczaniu ciepła spalania i wartości opałowej paliw ciekłych o niskiej temperaturze nasycenia, bardzo ważny jest sposób pobierania próbek do spalania. Szczególnie starannie należy pobierać próbki w przypadku mieszanin paliwa ciekłego. Pobrane próbki powinny charakteryzować średni stan paliwa. Przed pobraniem próbek do oznaczenia należy sprawdzić czy w czasie magazynowania mieszanin nie następuje ich rozwarstwianie. W tym celu pozostawia się mieszaninę w spokoju przez 24 godz., a następnie pobiera próbki z powierzchni, ze środka i dna cieczy. Pobrane w taki sposób próbki bardzo często będą charakteryzowały się różną gęstością i różną temperaturą nasycenia. Dlatego też przed kontrolą należy określić gęstość mieszaniny uprzednio dokładnie wymieszanej, a następnie - w sposób opisany wyżej - ustalić jej przeciętną gęstość na różnych poziomach. Jeżeli pomierzone gęstości są takie same lub różnią się nieznacznie, można przyjąć, że nie następuje rozwarstwienie paliwa.

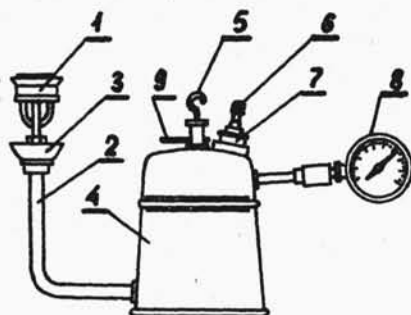
### 5.4. OZNACZENIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ PALIWA CIEKŁEGO

Ciepło spalania i wartość opałową lekkich paliw ciekłych oznacza się, podobnie jak paliw gazowych, w kalorymetrze Junkersa. Schemat pomiarowy do kalorymetrycznego oznaczania wartości opałowej paliw ciekłych pokazany jest na rys.5.2. Układ składa się z kalorymetru Junkersa z całym oprzyrządowaniem, jak przy paliwie gazowym, oraz palnika 1 i wagi laboratoryjnej 2. Palnik do spalania paliwa ciekłego pokazano na rys.5.3.

Przed napełnieniem zbiornika 4 badanym paliwem, palnik należy zważyć; służy do tego celu specjalny 3 kg odważnik. Następnie palnik zdejmuje się z wagi, wlewa  $150 \div 200 \text{ cm}^3$  (ml)



Rys.5.2. Schemat układu do oznaczania wartości opałowej paliw ciekłych (oznaczenia jak na rys.5.7)



Rys.5.3. Palnik do spalania paliw ciekłych: 1-palnik właściwy, 2-przewód, 3-miseczka zapłonowa, 4-zbiornik paliwa, 5-uchwyt, 6-zawór zwrotny, 7-korek wlewowy, 8-mano-metr, 9-szalka

badanego paliwa i ponownie waży. W czasie ważenia waga laboratoryjna powinna być dokładnie ustawiona poziomo w takiej odległości od kalorymetru, aby palnik umieszczony był współosiowo w komorze spalania. Po takim przygotowaniu można palnik uruchomić. W tym celu jeszcze raz palnik zdejmuję się z wagi i miseczkę 3 przy główicy do połowy napełnia spirytusem. Gdy spirytus całkowicie się spali, wтяcza się do zbiornika powietrze przez zawór zwrotny

umieszczony w korku wlewowym (za pomocą pompki ręcznej). Ciśnienie powietrza mierzone jest manometrem 8. Pod wpływem ciśnienia paliwo dopływa do właściwego palnika, odparowuje na gorącej powierzchni i spala się.

W zbiorniku paliwa przez cały czas pomiaru powinno być utrzymywane stałe ciśnienie i na takiej wysokości, aby uzyskany płomień był nieświecący (niebiesko-zielony). Tak przygotowany palnik należy zawiesić na dźwigni wagi laboratoryjnej i wstawić centrycznie do komory spalania kalorymetru, przez który przepływa woda chłodząca. Do chwili osiągnięcia stanu ustalonego, na szalce 9 (rys.5.3) ustawia się odważniki o małej masie, żeby palnik nieznacznie przeważał w czasie spalania. Gdy temperatura wody na odpływie  $t_{w2}$  jest ustalona i waga osiągnie stan równowagi (wskazówka ustawi się na 0), można rozpocząć pomiar wartości opałowej. W chwili rozpoczęcia pomiaru na szalę 9 ustawia się 10 g odważnik i wykonuje się takie same czynności jak przy oznaczaniu wartości opałowej paliwa gazowego. Pomiar kończy się w momencie osiągnięcia przez wagę stanu równowagi.

Ciepło spalania paliwa ciekłego oblicza się wg wzoru

$$Q_s^r = \frac{m_w c_w \Delta t}{m_p}, \quad \text{kJ/kg}, \quad (5.8)$$

gdzie:

- $m_w$  - masa wody chłodzącej, kg,
- $c_w$  - ciepło właściwe wody, kJ/(kg K),
- $\Delta t$  - średni przyrost temperatury wody w kalorymetrze, K,
- $m_p$  - masa spalonego paliwa, kg.

Wartość opałową paliwa ciekłego można obliczyć z zależności

$$Q_1^r = Q_s^r - \frac{r m_s}{m_p}, \quad \text{kJ/kg}, \quad (5.9)$$

gdzie:

- $r$  - ciepło parowania wody, kJ/kg,
- $m_s$  - masa skroplin, kg.