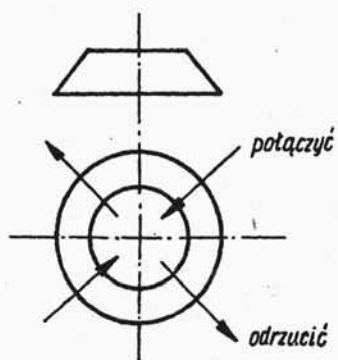


talowej z obrzeżem o wysokości około 20 cm) do takiego stanu, aby wszystkie ziarna przechodziły przez sito o oczkach kwadratowych o wymiarach 10 x 10 mm. Tak rozdrobniony węgiel miesza się w następujący sposób:

Na płycie metalowej usypuje się stożek w taki sposób, aby wierzchołek stożka nie przesunął się na boki i ziarna zasypywały się równomiernie po jego zboczu. Otrzymany stożek należy następnie rozplaszczyc do postaci ściętego stożka o wysokości około $10 \div 12$ cm przez stopniowe zagłębianie w jego wierzchołku krawędzi łopaty i obracanie dookoła jego osi. Z węgla równomiernie pobranego łopatą wzdłuż podstawy stożka, usypuje się drugi stożek. Z rozplaszczania drugiego stożka usypuje się trzeci stożek. Następnie trzeci stożek po rozplaszczeniu



Rys.4.3. Pomniejszanie przez kwartowanie

pomniejsza się przez kwartowanie (rys.4.3) mechanicznie lub ręcznie do masy $n \times 3$ lub $n \times 5$ kg węgla; gdzie: n - liczba potrzebnych średnich próbek laboratoryjnych.

Kwartowanie polega na podziale stożka ściętego o wysokości ok. $10 \div 12$ cm na cztery równe części, z których dwie przeciwległe należy odrzucić, a dwie pozostałe ponownie ze sobą wymieszać i dalej w podobny sposób pomniejszać.

Pobrane próbki węgla należy szczelnie zamknąć w naczyniu lub torbie foliowej, w celu zachowania niezmiennego składu paliwa.

4.3. ANALIZA TECHNICZNA WĘGLA

Techniczna analiza węgla obejmuje oznaczenie:

- wilgoci przemijającej,
- wilgoci węgla powietrzno-suchego (wilgoci higroskopijnej),
- wilgoci całkowitej,
- zawartości popiołu,
- zawartości części lotnych w węglu,

- kalorymetryczne oznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej.

4.3.1. OZNACZENIE WILGOCI PRZEMIJAJĄCEJ

Wilgoć przemijająca W_{ex} jest to ilość wody zawarta w węglu, którą traci on w czasie suszenia na powietrzu do uzyskania stanu równowagi z otoczeniem.

Oznaczenie wilgoci przemijającej wykonuje się zgodnie z PN-74/G-04511. Próbkę o masie $3 \div 5$ kg i wielkości ziarn do 10 mm należy podzielić na dwie w przybliżeniu równe części i każdą z nich rozłożyć równą warstwą na uprzednio zważonych suchych tacach. Tace z paliwem należy zważyć i suszyć w pomieszczeniu w temperaturze pokojowej lub wstępnie podsuszyć w suszarce elektrycznej w temperaturze nie przekraczającej 50°C . Czas suszenia w suszarce może wynosić 8 h, a dosuszanie węgla do stałej masy powinno zachodzić w temperaturze pokojowej.

Podczas suszenia trzeba co pewien czas paliwo mieszać na tacach. Tace powinny być wykonane z nierdzewnego materiału, a ich wymiar powinien być taki, aby na 1 cm^2 powierzchni dna przypadało nie więcej niż 1 g paliwa. Suszenie kończy się wówczas, gdy w ciągu 2 h ubytek masy próbki jest mniejszy niż 0,1% początkowej masy paliwa. Każde ważenie powinno być wykonywane z dokładnością do 0,05% początkowej masy paliwa. Wilgoć przemijającą węgla w stanie roboczym oblicza się ze wzoru

$$W_{ex}^r = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \cdot 100\% , \quad (4.3)$$

gdzie:

m_1 - masa tacy z próbką przed suszeniem, g,

m_2 - masa tacy z próbką po wysuszeniu, g,

m_3 - masa tacy, g.

4.3.2. OZNACZENIE WILGOCI WĘGLA POWIETRZNO-SUCHEGO (WILGOTNOŚĆ HIGROSKOPIJNA)

Wilgotność węgla powietrzno-suchego W_h stanowi woda pozostała w węglu po wysuszeniu go w powietrzu atmosferycznym (po osiągnięciu stanu równowagi z powietrzem

otoczenia). Oznaczenie tej wilgoci wykonuje się zgodnie z normą PN-74/G-04511.

Metoda ta polega na całkowitym wysuszeniu próbki paliwa w stanie powietrzno-suchym w atmosferze powietrza lub azotu w temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$ i na oznaczeniu ubytku masy próbki podczas suszenia na drodze ważenia lub na oznaczeniu zawartości wilgoci poprzez destylację. Suszenie odbywa się w suszarce elektrycznej wyposażonej w układ do regulacji i stabilizacji temperatury.

Suszenie w atmosferze azotu przeprowadza się dla węgla, które utleniają się w temperaturze niższej niż $105 \div 110^{\circ}\text{C}$; wymiana azotu w suszarce powinna następować 15 razy w ciągu godziny. Podczas suszenia w atmosferze powietrza, wymiana ta powinna wynosić 3 ÷ 5 razy w ciągu godziny.

Próbkę węgla o masie około 10 g i wielkości ziarn nie przekraczających 3 mm waży się w naczyniu szklanym lub aluminiowym. Naczynia wagowe o średnicy około 70 mm z doszlifowanymi pokrywkami muszą być uprzednio wysuszone w temperaturze 105 do 110°C , aż do osiągnięcia stałej masy.

Próbki zważone z dokładnością do 0,0002 g, wstawia się do suszarki o temperaturze $105 \div 110^{\circ}\text{C}$, przy czym podczas suszenia pokrywki naczynek muszą być uchylone lub ustawione obok. Czas suszenia próbek węgla kamiennego wynosi 60 min., a próbek antracytów 120 min. Wilgoć węgla powietrzno-suchego oblicza się wg wzoru

$$W_h = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} 100\%, \quad (4.4)$$

gdzie:

m_1 - masa naczynia z odważką przed suszeniem, g,

m_2 - masa naczynia z odważką węgla po suszeniu, g,

m_3 - masa naczynia, g.

Aby uzyskać wynik miarodajny należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia i przyjąć za wynik właściwy średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń zgodnych. Oznaczenia zgodne będą wtedy, gdy różnica pomiędzy wynikami nie przekracza 0,3% przy zawartości wilgoci do 10%.

Po suszeniu właściwym wykonuje się suszenie kontrolne, które trwa 30 min. Oznaczenie wykonane jest poprawnie wówczas gdy ubytek masy próbki jest mniejszy od $\pm 0,01$ g.

Metoda destylacyjna polega na oddestylowaniu z toluenem (temperatura nasycenia 140°C) wody zawartej w próbce węgla. Następnie po skropleniu par mierzy się objętość oddestylowanej wody i oblicza zawartość wilgoci na podstawie określonej objętości wody oraz masy próbki węgla.

4.3.3. OZNACZENIE WILGOCI CAŁKOWITEJ

Wilgoć całkowita jest sumą wilgoci węgla w stanie powietrzno-suchym odniesionej do stanu roboczego oraz wilgoci przemijającej.

Zgodnie z powyższą definicją wilgoć całkowitą określa wzór

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h \frac{100 - W_{ex}^r}{100} \%, \quad (4.5)$$

gdzie:

W_{ex}^r - wilgoć przemijająca, %,

W_h - wilgoć higroskopijna, %.

4.3.4. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI POPIOŁU

Popiół jest pojęciem umownym; stanowi on nieorganiczną pozostałość po całkowitym spaleniu paliwa, składającą się z niepalnych części.

Zgodnie z normą PN-72/G-04512 rozróżnia się trzy metody oznaczania zawartości popiołu w węglu kamiennym:

- metodę z powolnym spopielaniem,
- metodę z szybkim spopielaniem,
- metodę z bardzo szybkim spopielaniem.

Powyższe trzy metody polegają na całkowitym spaleniu próbki paliwa i wyprażeniu pozostałego popiołu w określonych warunkach. Wybór odpowiedniej metody zależy od celu analizy. Pierwsza metoda jest metodą bardzo dokładną stosowaną w pracach naukowych. Metodę z szybkim spopielaniem stosuje się w technicznych oznaczeniach popiołu dla potrzeb eksploatacyjnych.

Natomiast trzecia metoda, która przeprowadzana jest bardzo szybko i spalanie następuje w atmosferze tlenu, jest mało dokładna; stosuje się ją do oznaczeń wskaźnikowych.

Do oznaczeń zawartości popiołu w paliwie wg wszystkich wymienionych metod używa się próbek węgla w stanie powietrzno-suchym oraz jednakowych naczyń wagowych. Naczynia stosowane do oznaczenia zawartości popiołu wykonane są z porcelany lub kwarcu; wysokość ich wynosi 10 do 15 mm, a dno ma kształt prostokątny. Na 1 cm² pola powierzchni dna nie powinno przypadać więcej niż 0,15 g próbki (węgla).

Przed wsypaniem próbki, naczynia należy wyprażyć do stałej masy w temperaturze $815 \pm 15^{\circ}\text{C}$, a następnie po ochłodzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej, zważyć na wadze analitycznej z dokładnością równą 0,0002 g.

Oznaczenie popiołu metodą powolnego spopielania i szybkiego spopielania

W metodzie powolnego spopielania, do wcześniej wyprażonych naczynek wsypuje się 1 ÷ 2 g. zmielonego (na pył) węgla i waży z dokładnością do 0,0002 g. Tak przygotowaną odważkę umieszcza się w nieogrzewanym piecu muflowym w strefie żarzenia. Piec ogrzewa się tak, aby po 30 min. osiągnął temperaturę 500°C , a po następnych 30 ÷ 60 min. $815 \pm 15^{\circ}\text{C}$. W temperaturze tej próbki wypraża się przez 90 ÷ 120 min.

W metodzie szybkiego spopielania piec ogrzany do temperatury $815 \pm 15^{\circ}\text{C}$ otwiera się i na odpowiedniej konsolce pieca umieszcza się naczynia z taką samą odważką węgla jak poprzednio. W takim położeniu próbki pozostawia się przez okres 10 min. Następnie naczynia przesuwa się z prędkością około 1 cm/min. do strefy właściwego żarzenia pieca. Po umieszczeniu wszystkich naczyń w tej strefie piec zamyka się i praży próbki w temperaturze $815 \pm 15^{\circ}\text{C}$ w czasie 40 minut.

Po zakończeniu prażenia - dla obydwu metod - naczynia chłodzi się przez 10 min. w powietrzu, a następnie w eksykatorze i waży z dokładnością do 0,0002 g. Dla kontroli zgazowania węgla pożądane jest dodatkowe prażenie próbek węgla w ciągu 30 min., aż ubytek masy popiołu będzie mniejszy od 0,001 g.

Zawartość popiołu w paliwie odniesioną do stanu powietrzno-suchego oblicza się ze wzoru

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100\%, \quad (4.6)$$

gdzie:

m_1 - masa wypróżnionego naczynia, g,

m_2 - masa naczynia z próbką węgla, g,

m_3 - masa naczynia z popiołem, g.

Zawartość popiołu w paliwie odniesioną do stanu roboczego określa wzór

$$A^r = A^a \frac{100 - W_{ex}^r}{100}, \quad \%, \quad (4.7)$$

gdzie: W_{ex}^r - wilgoć przemijająca, %.

Zawsze należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia i za wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń zgodnych. Oznaczenia będą wtedy zgodne, gdy błąd bezwzględny wyników będzie mniejszy od 0,2%, przy zawartości popiołu w węglu do 10% lub błąd względny dwóch oznaczeń wynosi 2%, lecz nie więcej niż 0,5% błędu bezwzględnego, przy zawartości popiołu w węglu ponad 10%.

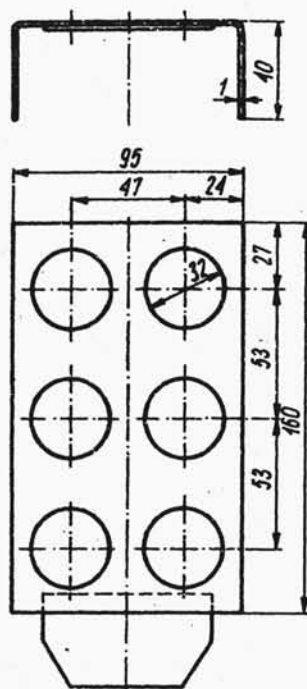
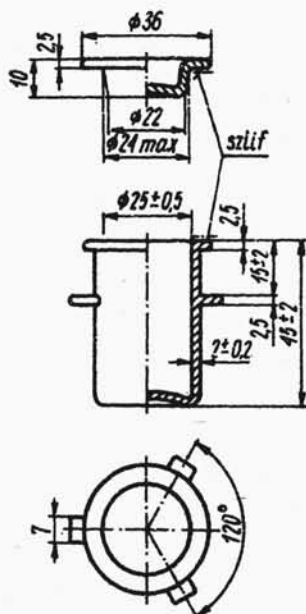
4.3.5. OZNACZENIE CZĘŚCI LOTNYCH W WĘGLU KAMIENNYM

Zawartość części lotnych oznacza się zgodnie z normą PN-71/G-04516.

Zasada oznaczenia polega na pomiarze ubytku masy próbki węgla odgazowanego w piecu elektrycznym w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ w znormalizowanym tyglu z pokrywką, bez dostępu powietrza.

Próbkę węgla powietrzno-suchego o masie $1 \pm 0,01$ g, zważoną z dokładnością do 0,0002 g, umieszcza się w tyglu porcelanowym lub kwarcowym (rys.4.4) wyposażonym w doszlifowaną pokrywkę. Puste tygle muszą być wcześniej wypróżnione do stałej masy w temperaturze $850 \pm 15^\circ\text{C}$ przez okres 15 min. Po odważeniu próbki, powierzchnię węgla wyrównuje się stukając lekko

dnem tygla o powierzchnię twardego przedmiotu; następnie tygle ustawia się na podstawie ogrzanej uprzednio w piecu do temperatury $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$ (rys.4.5). Zaleca się umieścić w podstawie



Rys.4.4. Tygiel do oznaczania części lotnych

Rys.4.5. Podstawka do tygli

tyle tygli z odważkami, ile jest otworów w podstawie. W przypadku mniejszej ilości próbek, w pozostałych otworach należy umieścić puste tygle. Podstawkę z zamkniętymi tyglami wstawia się natychmiast do pieca ogrzanego do temperatury $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$. Temperatura pieca obniżona w czasie wstawiania próbek powinna w ciągu 3 ÷ 4 minut podwyższyć się ponownie do $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$. Gdy piec tej temperatury nie osiągnie w ciągu 4 min., należy oznaczenie powtórzyć. Po upływie 7 min. od chwili zamknięcia pieca podstawkę wraz z tyglami należy wyjąć, następnie chłodzić na powietrzu przez 5 min., a potem umieścić w eksykatorze. Czas chłodzenia w eksykatorze nie powinien przekraczać 25 min. Zawartość części lotnych oblicza się wg wzoru

$$V^a = \frac{(m_2 - m_3) 100}{m_2 - m_1} - W^a, \% \quad (4.8)$$

gdzie:

m_1 - masa pustego tygla z pokrywką, g,

m_2 - masa tygla z pokrywką i próbką węgla, g,

m_3 - masa tygla z pokrywką i nielotną pozostałością, g.

W^a - zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %;

przy czym liczbowo $W^a = W_h$.

Podobnie jak w poprzednio opisanych sposobach badań, należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia, a jako wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń spełniających następujące wymagania:

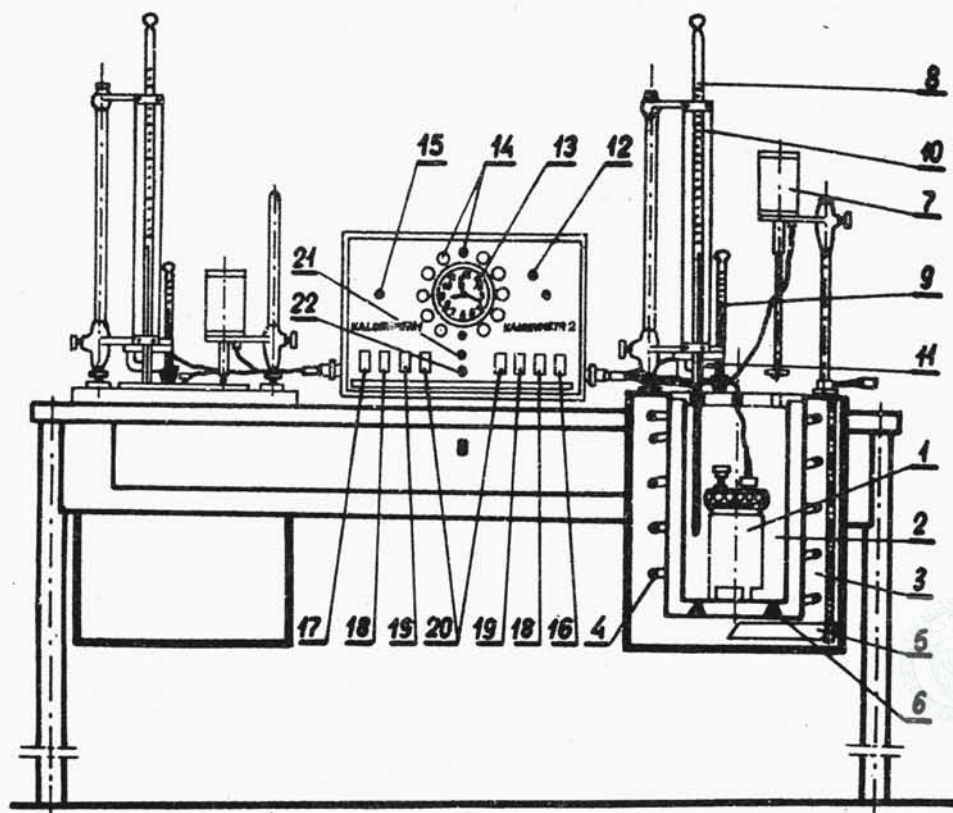
- maksymalna dopuszczalna różnica między wynikami 0,3% przy zawartości części lotnych w paliwie do 10%,
- maksymalna dopuszczalna różnica między wynikami 0,5% przy zawartości części lotnych w paliwie 10 ÷ 45%,
- różnica 1,0% przy zawartości części lotnych ponad 45%.

4.3.6. KALORYMETRYCZNE OZNACZENIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ

Ciepło spalania Q_g^a (zgodnie z normą PN-73/G-04513) jest to ilość ciepła uzyskana podczas spalania jednostki masy paliwa stałego w atmosferze tlenu, jeśli końcowymi produktami spalania są gazy schłodzone do temperatury otoczenia a mianowicie: tlen, azot, dwutlenek węgla i dwutlenek siarki, jak również woda w stanie ciekłym znajdująca się w równowadze z parą wodną, nasycona dwutlenkiem węgla oraz popiół. Natomiast wartość opałowa paliwa stałego jest to ciepło spalania zmniejszone o ciepło parowania wody uzyskanej z paliwa w procesie spalania oraz wilgoci higroskopijnej.

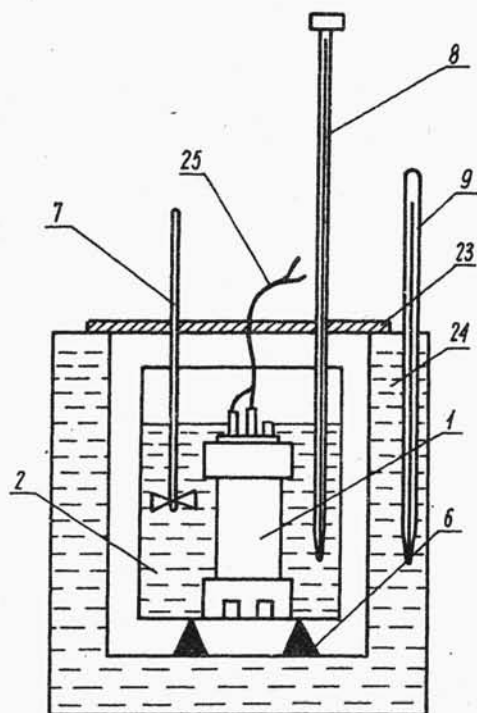
Zasada pomiaru polega na całkowitym i zupełnym spalaniu próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu pod zwiększonym ciśnieniem i pomiarze przyrostu temperatury jako efektu cieplnego spalania próbki paliwa.

Ciepło spalania paliw stałych oraz ciekłych o małej lotności (paliwa te nie wykazują zmiany masy w okresie czasu między ważeniem a spalaniem) oznacza się w układzie kalorymetru

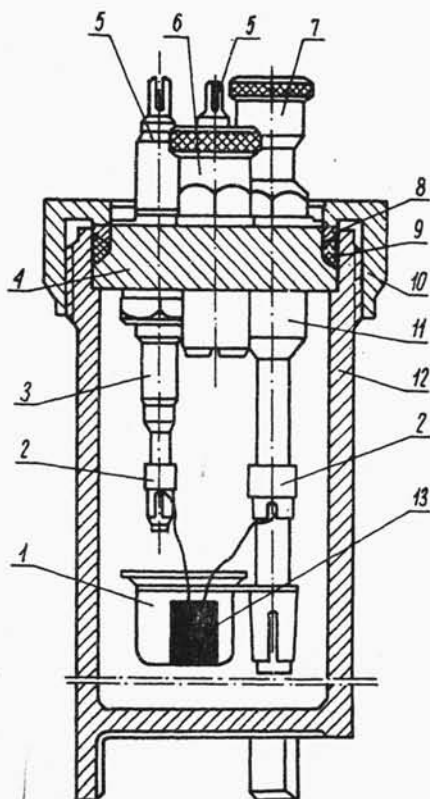


Rys.4.6. Schemat zestawu kalorymetrycznego typu ZKI-4:
1 - bomba kalorymetryczna, 2 - naczynie kalorymetryczne, 3 - termostat wodny, 4 - węzownica, 5 - mieszadło ręczne, 6 - podstawka izolująca, 7 - mieszadło mechaniczne, 8 - termometr kalorymetryczny (dokładny), 9 - termometr ($0 \div 50^{\circ}\text{C}$), 10 - podświetlacz, 11 - wibrator, 12 - pulpit sterowniczy, 13 - zegar, 14 - punkty świetle, 15 - kontrola zapłonu, 16 - włącznik sieciowy, 17 - włącznik sygnalizacji dźwiękowej, 18 - wł. wibratora, 19 - wł. mieszadła mechanicznego, 20 - wł. podświetlacza, 21 - przełącznik zapłonu, 22 - przycisk zapłonowy

wodnego. Schemat całego układu kalorymetrycznego pokazano na rys.4.6 i 4.7. W bombie kalorymetrycznej (rys.4.8) wypełnionej tlenem pod ciśnieniem, umieszczona jest w tyglu 1 próbka paliwa 13 z wprasowanym w nią drucikiem zapłonowym, połączo-



Rys.4.7. Schemat kalorymetru:
1-bomba kalorymetryczna, 2-naczynie kalorymetryczne, 6-podstawa izolująca, 7-mieszadło mechaniczne, 8-termometr kalorymetryczny, 9-termometr, 23-pokrywa, 24-płaszcz wodny, 25 - przewód elektryczny



Rys.4.8. Bomba kalorymetryczna:
1-tygielek, 2-zaciski drutu zapłonowego, 3-elektroda izolowana, 4-głowica, 5-kołki kontaktowe, 6-samoczynny zawór wylotowy, 7 - samoczynny zawór zwrotno-wlotowy, 8-pierścień dociskowy, 9-pierścień uszczelniający, 10 - nakrętka samouszczelniająca, 11 - rurka wlotowa, 12-korpus bomby

nym z elektrodami bomby 2. Po włączeniu zapłonu elektrycznego, następuje spalenie próbki i ciepło uzyskane w wyniku egzotermicznej reakcji spalania przejmowane jest przez wodę wypełniającą kalorymetr właściwy, w której zanurzona jest cała bomba. Przyrost temperatury wody mierzony jest za pomocą termometru 8, przy czym temperatura wody wyrównywana jest za pomocą mieszadła 7 napędzanego elektrycznie. Kalorymetr wła-

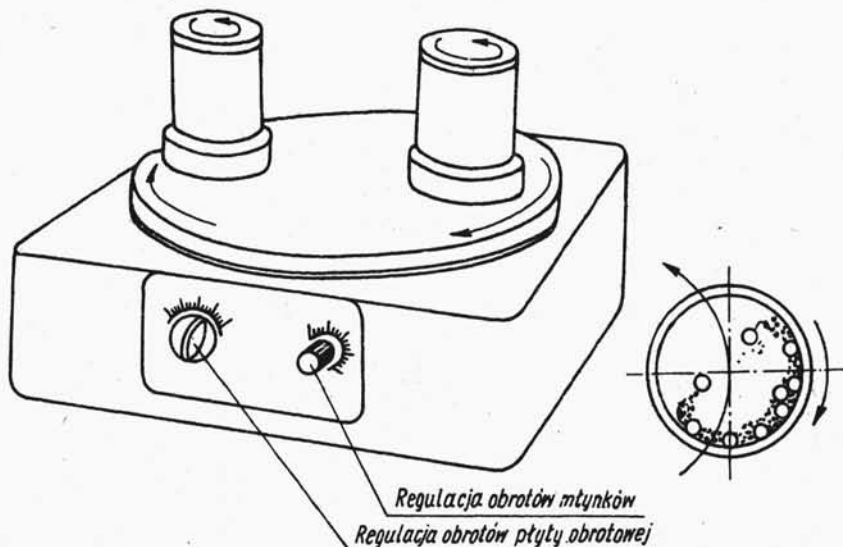
ściwy umieszczony jest w płaszczu wodnym, chroniącym przed termicznymi wpływami otoczenia i ustawiony jest na podstawie izolacyjnej 6 wykonanej z korka. Na stole kalorymetru (rys. 4.6) ustawiony jest pulpit sterowniczy z zapłonem, lampką kontrolną zapłonu, zegarem, punktami świetlnymi, włącznikami: sygnalizacji dźwiękowej, wibratora, mieszańca mechanicznego oraz podświetlacza termometru, które służą do kontroli prawidłowości zapłonu i przebiegu pomiarów.

Głównym elementem zestawu kalorymetrycznego jest bomba kalorymetryczna o pojemności $250 \div 350 \text{ cm}^3$ (rys. 4.8), wykonana ze stali kwasoodpornej. Bomba składa się z dwóch zasadniczych części: korpusu 12 o kształcie cylindrycznym i głowicy 4, która zamyka korpus. Zamknięcie korpusu następuje za pomocą pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej 10, która dociska głowicę do korpusu poprzez gumowy pierścień uszczelniający 9 i metalowy pierścień dociskowy 8. Samouszczelnienie bomby następuje pod wpływem wzrostu wewnętrznego ciśnienia. W głowicy bomby znajdują się dwa zawory samoczynne: zwrotnowlotowy 7 i wylotowy 6 oraz elektroda 3 odizolowana od korpusu bomby za pomocą uszczelki porcelanowej. Korpus zaworu wlotowego połączony jest rurką wlotową 11 sięgającą w głąb bomby, pozwalającą tym samym na wpuszczanie tlenu do bomby poniżej zawieszenia tygielka. Bomba wyposażona jest ponadto w nóżki umożliwiające swobodny przepływ wody pod dnem bomby. Szczelność bomby kalorymetrycznej sprawdza się przy ciśnieniu 14,7 MPa (150 kg/cm^2) po każdym tysiącu oznaczeń, nie rzadziej jednak niż co 3 lata.

Naczynie kalorymetryczne wykonane jest z blachy mosiężnej, obustronnie niklowanej i polerowanej. Wymiary naczynia powinny być takie, aby ustawiona w nim bomba nie wystawała ponad brzegi naczynia, natomiast odległość dna bomby od dna naczynia wynosiła $10 \div 20 \text{ mm}$. Pojemność cieplna kalorymetru wraz z wodą, mieszańcem, termometrem i bombą kalorymetryczną powinna wynosić około $12\,560 \text{ J/K}$.

Zadaniem płaszcza wodnego jest ochrona naczynia kalorymetrycznego przed zewnętrznymi wpływami cieplnymi. Jest to okrągłe, mosiężne naczynie o podwójnych ściągach obustronnie niklowanych i polerowanych. Pojemność wodna płaszcza kalory-

metru wynosi około 16 dm^3 . W przestrzeni między ściankami płaszcza umieszczona jest węzownica, która służy do regulacji temperatury wody znajdującej się w płaszczu. W pokry-



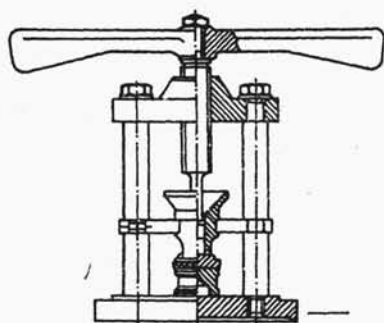
Rys.4.9. Młynek kulowy do mielenia węgla

wie płaszcza znajdują się dwa otwory do wstawienia termometru oraz wałka mieszadła ręcznego.

Wykonanie oznaczenia

Przed właściwym pomiarem należy odpowiednio przygotować próbkę węgla. W tym celu węgiel w stanie powietrzno-suchym należy zmielić w młyńcu kulowym (rys.4.9) do takiego stanu, aby paliwo przesypywało się przez sito o 900 oczkach na 1 cm^2 . Następnie ze zważonego drutu zapłonowego, o długości takiej jakiej był używany przy wyznaczaniu stałej kalorymetru ($10 \div 12 \text{ cm}$), wykonuje się w środkowej części spiralę. W prasie ręcznej (rys.4.10) formuje się z węgla pastylkę, przy czym należy w nią wprasować środkową część drucika zapłonowego (spiralę). Pastylkę z drucikiem należy zważyć z dokładnością $\pm 0,0001 \text{ g}$. Masa pastylki powinna być taka, aby po jej spalaniu temperatura wody w kalorymetrze wzrosła o $1,8 \div 3,0 \text{ K}$. Masa pastylki wynosi zwykle $0,8 \div 1,2 \text{ g}$ (w normie podano oko-

ko 1 g). Przy paliwach nisko kalorycznych lub trudno zapalnych, próbkę można mieszać z substancją wzorcową o znanym cieple spalania, przy czym masa tej substancji nie powinna



Rys.4.10. Praska do formowania pastylek

przekraczać 50% masy badanego paliwa. Przyrost temperatury wody w kalorymetrze powinien wynosić $1,8 \div 3$ K.

Tak przygotowaną próbkę umieszcza się w tyglu bomby, a końce drutu zapłonowego przyłącza do zacisków elektrod. Następnie wlewa się do bomby za pomocą pipety taką ilość wody destylowanej, jaka była używana przy oznaczaniu pojemności

cieplnej kalorymetru (stałej K); ilość ta nie powinna przekraczać 10 cm^3 (10 ml). Po dokładnym zamknięciu bomby napełnia się ją tlenem, przy czym ciśnienie tlenu powinno wynosić:

- dla węgla kamiennego $2,5 \pm 0,2 \text{ MPa}$ ($25 \pm 2 \text{ kg/cm}^2$),
- dla węgla kamiennego o wysokiej zawartości popiołu $3,0 \pm 3,5 \text{ MPa}$ ($30 \div 35 \text{ kg/cm}^2$).

Kalorymetr należy napełnić wodą destylowaną o temperaturze około 1 K niższej od temperatury wody w płaszczu. Masa wody powinna być taka sama jak przy wyznaczaniu stałej kalorymetru (różnica $\pm 0,5$ g). Po zważeniu kalorymetru z wodą z dokładnością do $\pm 0,2$ g, wstawia się go do płaszczu na podstawkę izolującą. Następnie w kalorymetrze umieszcza się bombę, mieszadło mechaniczne, termometr (na taką głębokość jak przy wzorcowaniu) oraz elektrody bomby łączy się za pomocą przewodu elektrycznego z pulpitem sterowniczym. Przed właściwym wykonaniem pomiarów uruchamia się mieszadło, zapala podświetlacz termometru, włącza wibrator oraz zakrywa kalorymetr i płaszcz pokrywami.

Właściwy pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: początkowego, głównego i końcowego.

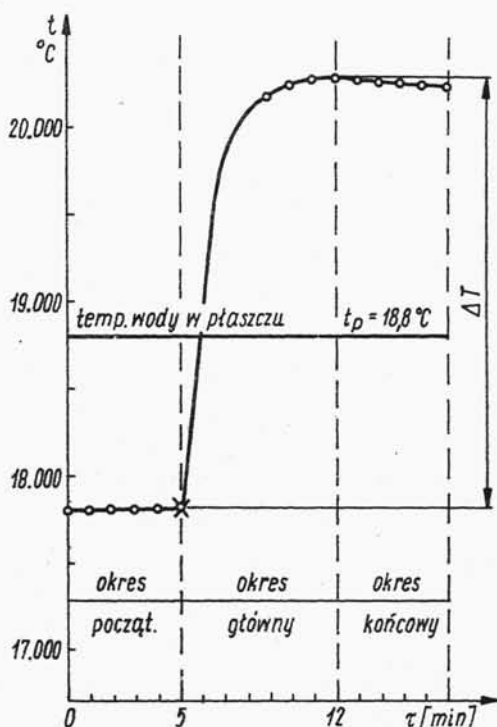
W okresie początkowym trwającym 5 min., dokonuje się 6 odczytów temperatury w jednominutowych odstępach czasu.

Równocześnie z ostatnim odczytem naciska się przycisk zapłonowy i w tej chwili lampka kontrolna powinna zaświecić się i zgasnąć. Zgaśnięcie lampki oznacza, że próbka spaliła się i rozpoczyna się główny okres pomiaru. W okresie tym następuje szybki przyrost temperatury wody (rys.4.11). Odczyty temperatury, również w okresach jednoczynowych, na początku okresu dokonuje się z dokładnością do 0,1 K, a pod koniec okresu - za pomocą lupy - z dokładnością do 0,002 K. Okres główny kończy się w momencie odczytu maksymalnej temperatury lub pierwszej z dwóch jednakowych.

Okres końcowy trwa 5 minut. Należy dodać, że okresy początkowy i końcowy mają do spełnienia podobne zadania. Czas ich trwania jest jednakowy oraz w obydwu okresach następuje wymiana ciepła między układem kalorymetrycznym a otoczeniem (płaszczem); przy czym kierunek strumienia w okresie początkowym jest od płaszcza do układu kalorymetrycznego, a w okresie końcowym odwrotny - od układu kalorymetrycznego do płaszcza.

Po zakończeniu pomiaru należy wyjąć bombę z kalorymetru, odkręcić głowicę i sprawdzić czy próbka paliwa uległa całkowitemu spalaniu. W przypadku stwierdzenia pozostałości części palnych pomiar należy powtórzyć.

W celu oznaczenia zawartości kwasu siarkowego i azotowego, wewnętrzne powierzchnie bomby (łącznie z tygielkiem) należy



Rys.4.11. Przebieg zmian temperatury wody w kalorymetrze podczas pomiaru: X punkt zapłonu

dokładnie opłukać wodą destylowaną i zlać do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³. Zawartość kolby należy podgrzać do wrzenia i utrzymywać w tym stanie w czasie 5 minut. Z kolei ochłodzony roztwór do temperatury pokojowej miareczkuje się 0,1 n roztworem wodorotlenku baru Ba(OH)₂ w obecności fenoloftaleiny. Następnie dodaje się 20 cm³ 0,1 n roztworu węglanu sodowego Na₂CO₃ i ponownie podgrzewa do stanu wrzenia. W wyniku wrzenia wytrąca się osad, który należy odsączyć, przemyć gorącą wodą i zmiareczkować 0,1 n roztworem kwasu solnego HCl w obecności oranżu metylowego jako wskaźnika.

Ciepło spalania węgla kamiennego odniesione do stanu powietrzno-suchego oblicza się wg wzoru

$$Q_s^a = \frac{K \Delta t - [Q_1(m_1 - m_2) + Q_{H_2SO_4} + Q_{HNO_3}]}{m}, \quad \text{kJ/kg, (4.9)}$$

gdzie:

K - stała kalorymetru, J/K,

Δt - obliczeniowa różnica temperatur, K,

Q_1 - ciepło spalania drucika zapłonowego, J/g,

m_1 - początkowa masa drucika zapłonowego, g,

m_2 - masa drucika zapłonowego pozostała po spaleniu, g,

m - masa próbki paliwa, g,

Q_{HNO_3} - ciepło syntezy kwasu azotowego, J,

$Q_{H_2SO_4}$ - ciepło syntezy kwasu siarkowego, J.

Ciepło syntezy kwasu azotowego HNO₃ oblicza się ze wzoru

$$Q_{HNO_3} = 5,99 (20 - V_{HCl}), \quad (4.10)$$

natomiast ciepło syntezy kwasu siarkowego H₂SO₄ wg wzoru

$$Q_{H_2SO_4} = 15,1 (V_{HCl} + V_{Ba(OH)_2} - 20), \quad (4.11)$$

gdzie:

5,99 - ciepło syntezy 1 cm³ 0,1 n kwasu azotowego, J/cm³,

15,1 - ciepło syntezy 1 cm³ 0,1 n kwasu siarkowego, J/cm³,

- 20 - dolana przy miareczkowaniu objętość Na_2CO_3 , cm^3 ,
 V_{HCl} - ilość 0,1 n kwasu solnego HCl zużytego do miareczkowania, cm^3 ,
 $V_{\text{Ba(OH)}_2}$ - ilość 0,1 n roztworu Ba(OH)_2 zużytego do miareczkowania, cm^3 .

W przypadku, gdy zawartość siarki w badanym paliwie jest znana, ciepło spalania należy obliczyć za pomocą następującego wzoru

$$Q_s^a = \frac{K \cdot \Delta t \left(1 - \frac{f}{m}\right) - Q_1(m_1 - m_2)}{m} - 94,5 S_t^a, \quad \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}, \quad (4.12)$$

gdzie:

- f - współczynnik; dla węgla kamiennego przyjmuje wartość $f = 0,0015$, dla antracytu $f = 0,001$,
 S_t^a - zawartość siarki całkowitej w próbce analitycznej paliwa oznaczona wg PN-64/C-04514 lub PN/C-04340, %.

Pozostałe oznaczenia jak we wzorze (4.9).

Obliczeniową różnicę temperatur określa się ze wzoru

$$\Delta t = (t_g - t'_0) + k, \quad K, \quad (4.13)$$

gdzie:

- t_g - ostatni odczyt temperatury głównego okresu pomiaru, $^{\circ}\text{C}$,
 t'_0 - ostatni odczyt temperatury początkowego okresu pomiaru, $^{\circ}\text{C}$,
 k - poprawka na wymianę ciepła z otoczeniem, K.

Wartość poprawki na promieniowanie można określać różnymi metodami. Zalecany jest jednak, stosunkowo prosty i równocześnie dość dokładny sposób obliczania poprawki na promieniowanie wg doświadczalnej metody Mosera

$$k = (n - a) \Delta t_2 + a \Delta t_1, \quad (4.14)$$

gdzie:

- n - czas trwania głównego okresu pomiaru, min.,
 a - współczynnik przyjmujący wartości:
 $a = 1$ w przypadku, jeśli przyrost temperatury w pierwszej

minucie okresu głównego jest większy od przyrostu temperatury w drugiej minucie tego okresu;
 $a = 1,5$ gdy przyrost temperatury w pierwszej minucie okresu głównego jest mniejszy od przyrostu temperatury w drugiej minucie okresu głównego.

Δt_1 - średni przyrost temperatury w okresie początkowym, K.

Δt_2 - średni przyrost temperatury w okresie końcowym, K.

Średnie przyrosty temperatur Δt_1 i Δt_2 oblicza się ze wzorów

$$\Delta t_1 = \frac{t_o - t'_o}{5}, \quad K, \quad (4.15)$$

$$\Delta t_2 = \frac{t_g - t'_k}{5}, \quad K, \quad (4.16)$$

gdzie:

t_o - pierwszy odczyt temperatury w okresie początkowym, °C,

t'_o - ostatni odczyt temperatury w okresie początkowym, °C,

t'_k - ostatni odczyt temperatury w okresie końcowym, °C.

Przy bardzo dokładnych pomiarach kalorymetrycznych poprawkę na promieniowanie należy określić wg wzoru Regnault-Pfaundlera

$$k = n \Delta t_1 + \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\delta_k - \delta_p} \left(\sum_{t_2}^{t_{n-1}} t + \frac{t'_o + t_g}{2} - n \delta_p \right), \quad (4.17)$$

gdzie

$$\delta_p = \frac{t_o - t'_o}{2}, \quad (4.18)$$

$$\delta_k = \frac{t_g - t'_k}{2}, \quad (4.19)$$

gdzie: $\sum_{t_2}^{t_{n-1}} t$ - suma temperatur okresu głównego bez temperatury końcowej t_g , °C.

Pozostałe oznaczenia jak we wzorach (4.14); (4.15) oraz (4.16).

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń spełniających następujące wymagania:

- dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń wykonanych w jednym laboratorium wynosi $\Delta Q_s^a = 167 \text{ kJ/kg}$,
- dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń wykonanych w różnych laboratoriach $\Delta Q_s^a = 335 \text{ kJ/kg}$.

Wynik należy zaokrąglić do liczby całkowitej.

Stała układu kalorymetrycznego

Podczas wykonywania pomiaru ciepła spalania muszą być zachowane ściśle te same warunki, które występowały przy wyznaczaniu stałej K kalorymetru (co było wcześniej podkreślane).

Stała kalorymetru jest to ilość ciepła, którą należy doprowadzić do układu kalorymetrycznego złożonego z kalorymetru właściwego napełnionego wodą, bomby, termometru, mieszadła itp., aby jego temperatura wzrosła o jeden Kelwin.

Wielkość tę wyznacza się wg normy PN-73/G-04513, spalając paliwo wzorcowe o dokładnie znanym cieple spalania. Paliwem tym, najczęściej stosowanym, jest kwas benzoesowy ($C_7H_6O_2$) lub cukier trzcinowy. Ciepło spalania kwasu benzoesowego wynosi $26\,466 \text{ J/g}$ ($6323,3 \text{ cal/g}$) (wg Pn-63/N-01120).

Za wartość K przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników pięciu oznaczeń, dla których błąd bezwzględny nie przekracza $41,9 \text{ J/K}$. Wynik zaokrągla się do liczby całkowitej. Oznaczenie stałej kalorymetru przeprowadza się zawsze w przypadku zmiany warunków pracy kalorymetru (np. po wymianie niektórych części układu kalorymetrycznego), ale nie rzadziej niż raz na 6 miesięcy.

Obliczenie wartości opałowej paliwa odniesionej do stanu roboczego

Wartość opałową węgla kamiennego Q_1^r oblicza się z zależności

$$Q_1^r = Q_s^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W_h} - 24,50 (8,94 H^r + W_o^r), \quad \text{kJ/kg}, \quad (4.20)$$

gdzie: H^r - zawartość wodoru w paliwie oznaczona wg PN-73/G-04521, odniesiona do stanu roboczego; Wartość tę można wyznaczyć również ze wzoru

$$H^a = \frac{100 - W_h - A^a}{18,5}, \quad \%, \quad (4.21)$$

gdzie:

H^a - zawartość wodoru w próbce analitycznej, %,

W_h - zawartość wilgoci w próbce analitycznej węgla, %,

A^a - zawartość popiołu w próbce analitycznej węgla, %.

Wartość H^r należy obliczyć wg wzoru

$$H^r = H^a \frac{100 - W_{ex}^r}{100} = H^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W_h}, \quad \% . \quad (4.22)$$

Pozostałe oznaczenie występujące we wzorach: (4.20), (4.21) i (4.22) podane były wcześniej.

Przykład oznaczenia wartości opałowej węgla kamiennego

Próbkę węgla kamiennego pobrano według zasad podanych w p.4.2. Następnie przeprowadzono następujące oznaczenia:

- wilgoć przemijająca $W_{ex}^r = 5,28\%$,
- wilgoć węgla powietrzno suchego $W_h = 8,22\%$,
- zawartość popiołu w stanie analitycznym $A^a = 12,80\%$.

Całkowite zawartości wilgoci i popiołu w węglu odniesione do stanu roboczego oblicza się ze wzorów

$$W_t^r = 5,28 + 8,22 \frac{100 - 5,28}{100} = 13,15\%,$$

$$A^r = 12,80 \frac{100 - 13,15}{100 - 8,22} = 12,07\% .$$

Zawartość wodoru w próbce analitycznej należy obliczyć ze wzoru (4.21).

$$H^a = \frac{100 - 8,22 - 12,80}{18,5} = 4,27\%,$$

a odniesioną do stanu roboczego ze wzoru (4.22).

$$H^r = 4,27 \frac{100 - 13,15}{100 - 8,22} = 4,05\%.$$

Tablica 4.3

Wyniki pomiaru temperatury wody w kalorymetrze

Okres pomiaru	Liczba początkowa odczytu	Odczytana temperatura	Przyrost temperatury w okresie		średni przyrost temperatury na minutę w okresie
			°C		
Początkowy	0	$t_0 = 18,684$	18,684-18,696=-0,014		$\Delta t_1 = \frac{-0,014}{5} =$ $= -0,0028$
	1	18,686			
	2	18,688			
	3	18,692			
	4	18,694			
	5	$t'_0 = 18,698$			
Główny	6	19,950	nie oblicza się		nie oblicza się
	7	20,538			
	8	20,698			
	9	20,748			
	10	$t_g = 20,750$			
	11	20,748			
Końcowy	12	20,746	20,750-20,740=0,010		$\Delta t_2 = \frac{+0,010}{5} =$ $= +0,002$
	13	20,744			
	14	20,742			
	15	$t'_k = 20,740$			

Dane wyjściowe do pomiaru kalorymetrycznego wynoszą:

- stała kalorymetru $K = 12950 \text{ J/K}$,
- masa próbki węgla $m = 1,2456 \text{ g}$,
- ciepło spalania drutu zapłonowego $Q_1 = 6700 \text{ J/g}$,
- masa drutu zapłonowego przed spaleniem $m_1 = 0,0060 \text{ g}$,
- zawartość siarki w analitycznej próbce węgla $S_t^a = 1\%$.

Wyniki pomiaru temperatury wody w kalorymetrze przedstawiono w tablicy 4.3.

Dane uzupełniające:

- masa niespalonego drutu zapłonowego $m_2 = 0,0014 \text{ g}$,
- objętość 0,1 n roztworu kwasu solnego użytego do miareczkowania $V_{\text{HCl}} = 16,51 \text{ cm}^3$,
- objętość 0,1 n roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$, użytego do miareczkowania $V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 8,40 \text{ cm}^3$,
- czas trwania głównego okresu pomiaru $n = 5 \text{ min}$.

1. Obliczenia Q_s^a dla przypadku, gdy nie jest znana zawartość siarki w węglu analitycznym i ciepło syntezy kwasu siarkowego oraz azotowego określa się poprzez miareczkowanie.

$$k = (5 - 1) 0,002 - 1 \cdot 0,0028 = 0,0052,$$

$$Q_{\text{HNO}_3} = 5,99 (20 - 16,51) = 20,8,$$

$$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 15,1 (16,51 + 8,40 - 20) = 74,2,$$

$$Q_{\text{SI}}^a = \frac{12\,950 [(20,750 - 18,698) + (+0,0052)] - [6700(0,0060 - 0,0014) + 95]}{1,2456} = 21\,400 \text{ kJ/kg},$$

2. Obliczenia ciepła spalania Q_s^a dla przypadku, gdy znana jest zawartość siarki w węglu w stanie powietrzno-suchym - wzór (4.12)

$$Q_{\text{SII}}^a = \frac{12\,950 [(20,750 - 18,698) + (+0,0052)] (1 - \frac{0,0015}{1,2456}) - 95}{1,2456}$$

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

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

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

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

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

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

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.