

mł. bryg. dr inż. Rafał Porowski

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego
Szkoła Główna Służby Pożarniczej

Analiza metod określania ciepła spalania i wartości opałowej paliw

Streszczenie

Jedną z ważniejszych cech paliwa, z punktu widzenia jego praktycznego wykorzystania, jest ilość ciepła wydzielającego się podczas procesu spalania. Aby ta wielkość była porównywalna dla różnych paliw, powinna charakteryzować paliwo w sposób jednoznaczny. Do tego celu wykorzystuje się dwie wielkości charakteryzujące paliwo pod względem energetycznym: ciepło spalania oraz wartość opałową.

Słowa kluczowe: ciepło spalania, wartość opałowa, własności cieplne paliw

Analysis of Estimation Methods for Combustion Heat and Calorific Value of Fuels

Abstract

One of the most important parameters of the fuel, from its practical point of view, is a total amount of heat that can be released during the combustion process of this fuel. To compare this parameter with various fuels, it should characterize the fuel in a common way. This can be obtained by two energetic parameters: heat of combustion and calorific value.

Keywords: heat of combustion, calorific value, thermal properties of fuels

WPROWADZENIE

Ciepło spalania jest to ilość ciepła, jaka się wydziela przy spalaniu całkowitym i zupełnym jednostki masy lub objętości paliwa, jeśli wszystkie produkty spalania wracają do temperatury początkowej składników biorących udział w spalaniu, a para wodna powstała po spalaniu paliwa ulegnie skropleniu.

Wartość opałowa jest natomiast ilością ciepła wydzielonego podczas zupełnego i całkowitego spalania danego paliwa, przy czym para wodna powstała w procesie spalania nie zostaje skroplona. Można więc powiedzieć, że różnica między tymi wielkościami polega na tym, że podczas wyznaczania ciepła spalania woda w spalinach jest w postaci ciekłej, a podczas wyznaczania wartości opałowej – w postaci pary. Wynika z tego, że ciepło spalania będzie mieć zawsze większą wartość, równą ciepłu parowania wody w spalinach.

$$W_u = W_o - r(W^a + 8,94H^a); \left[\frac{kJ}{kg} \right]$$

gdzie:

W_u – wartość opałowa,

W_o – ciepło spalania,

r – ciepło parowania wody ($r = 24,42 \text{ J/g}$ dla 1% wody w paliwie),

W^a, H^a – zawartość wilgoci oraz wodoru w próbce analitycznej, wyrażona w % (8,94 jest przelicznikiem wodoru na wodę),

Tabela 1. Kaloryczność wybranych paliw

Typ paliwa	Nazwa	Wartość opałowa [MJ/kg]	Ciepło spalania [MJ/kg]
Stałe (stan analityczny, powietrzno-suchy)	drewno	14,3	16,0 ÷ 19,0
	torf	14,5	15,9
	węgiel drzewny	28,6	29,0
	koks metalurgiczny	30,1	30,4
	węgiel brunatny	19,7 ÷ 23,2	20,6 ÷ 25,1
	węgiel kamienny – gazowy	29,4	30,8
	– koksowniczy chudy antracyt	32,3 31,1	33,2 31,4
Ciekłe	alkohol etylowy	26,8	29,7
	benzyna	42,0	45,2
	olej napędowy	41,8	44,7
	olej opałowy	42,1	44,8
	olej lekki	42,08	44,8
Gazowe	acetylen	48,6	50,4
	<i>n</i> -butan	45,7	49,6
	metan	50,0	55,6
	tlenek węgla	10,1	10,1
	wodór	119,7	141,5

Źródło: [1]

1. PRZYBLIŻONE ZALEŻNOŚCI EMPIRYCZNE

Przybliżoną wartość opałową możemy obliczyć na podstawie znajomości składu chemicznego paliwa. Metoda ta oparta jest na założeniu, że wartość opałowa paliwa jest równa sumie iloczynów wartości opałowych poszczególnych składników w związku z ich udział procentowy w paliwie. Sposób ten nie jest dokładny, gdyż nie uwzględnia faktu, że pierwiastki nie występują w paliwie w postaci wolnej, lecz w postaci różnorodnych związków, które mają swoje ciepła tworzenia wpływające na wielkość wartości opałowej. Wzory tego typu najpoprawniej wypadają dla węgla kamiennego, dla innych paliw różnice między wartościami obliczonymi ze wzoru i wyznaczonymi doświadczalnie są większe.

Istnieje kilka wzorów pozwalających wyznaczyć wartość opałową paliw stałych (dla W_u wyrażonego w kJ/kg . We wzorach tych współczynniki g_i oznacza udział czystego i -tego pierwiastka wyrażony w ułamku dziesiętnym, jest zawartością wilgoci w paliwie, również wyrażoną w ułamku dziesiętnym.

Aby ze wzoru na wartość opałową otrzymać wzór na ciepło spalania, należy pominąć ostatni składnik związany z zawartością wilgoci w paliwie.

Wzór związkowy:

$$W_u = 33900 \cdot g_C + 121500 \cdot (g_H - \frac{g_O}{8}) + 10500 \cdot g_S - 2500 \cdot (w + \frac{9}{8} \cdot g_O)$$

Formuła VDI:

$$W_u = 33915 \cdot g_C + 121423 \cdot (g_H - \frac{g_O}{8}) + 10468 \cdot g_S - 2512 \cdot w$$

Wzór Mendelejewa:

$$W_u = 33915 \cdot g_C + 10300 \cdot g_H + 10886 \cdot (g_O - g_S) - 2512 \cdot w$$

W przypadku spalania biomasy i odpadów wartość opałową można wyznaczyć ze wzoru:

$$W_u = 34100 \cdot g_C + 132200 \cdot g_H - 12000 \cdot (g_O + g_N) - 1530 \cdot g_P + 6860 \cdot g_S$$

W przypadku takich materiałów, jak: lignina, celuloza, drewno, karbo-
nizat i smoła z drewna oraz oleje bład nie przekracza 2,5%.

Wartość opałową paliw ciekłych (MJ/kg) wyznacza się z następujących
zależności:

$$W_u = 27,65 + \frac{12,6 \cdot 10^3}{\rho_{15}}$$

$$W_u = \frac{54230 - 13,5\rho_{15} - 293g_s}{1000}$$

gdzie:

ρ_{15} – gęstość paliwa ciekłego w temperaturze 15°C [kg/m³],

g_s – zawartość siarki w paliwie w stanie roboczym .

Dla paliw gazowych również można określić wartość opałową ze wzorów
przybliżonych [MJ/m³].

$$W_u = \sum_{i=1}^n [(W_u)_i \mu_i]$$

gdzie:

$(W_u)_i$ – wartość opałowa i -tego składnika gazu,

μ_i – udział objętościowy i -tego składnika w mieszaninie.

2. KALORYMETR JUNKERSA

Kalorymetr Junkersa to urządzenie przepływowe, służące głównie do wy-
znaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych. Spalanie
odbywa się przy stałym ciśnieniu, równym atmosferycznemu. Kalorymetr
pracuje w stanie ustalonym (stały przepływ spalanego gazu, stałe natężenie
przepływu wody chłodzącej). W warunkach ustalonych energia wewnętrzna
kalorymetru oraz temperatury w poszczególnych punktach kalorymetru są
stałe. Metoda polega na oznaczaniu ciepła wydzielonego podczas spalania
określonej ilości paliwa gazowego w kalorymetrze. Wydzielone ciepło jest
odbierane przez wodę przepływającą przez kalorymetr. Zestaw składa się
z dwóch zasadniczych zespołów: gazomierza laboratoryjnego wraz z chłod-

nicą wodną i regulatorem ciśnienia gazu oraz właściwego kalorymetru. Pomieszczenie, w którym zainstalowany jest kalorymetr powinno być jasne, przewiewne oraz ogrzewane, o kubaturze co najmniej 20m³. Temperatura powinna wynosić 15÷30°C; w trakcie pomiaru może się zmieniać co najwyżej o ±1°C. Woda powinna być pobierana z sieci wodociągowej lub ze zbiornika wodnego umieszczonego powyżej kalorymetru.

3. RZECZYWISTA WARTOŚĆ OPAŁOWA NA PRZYKŁADZIE WĘGLA

W normie PN-M-34121:2006 podano między innymi zależności pozwalające określić rzeczywistą wartość opałową węgla spalanego w kotłach dla obliczenia zużycia energii chemicznej paliwa (masy spalanego paliwa). Zawarto metodę określania rzeczywistej wartości opałowej węgla z uwzględnieniem poprawek na reakcję rozkładu węglanów zawartych w węglu. Rzeczywista wartość opałowa to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody obecnej pierwotnie w węglu i powstałej w czasie spalania węgla (24,12 kJ/kg), pomniejszone o ciepło rozkładu substancji mineralnej i powiększone o ciepło wiązania SO₂. W przypadku węgla zawierającego znaczną ilość węglanów, wartość opałową węgla określa się według wzorów podanych w normie.

Spis oznaczeń:

$(CO_2)_M^r$ – zawartość dwutlenku węgla w substancji mineralnej, w przeliczeniu na stan roboczy [%],

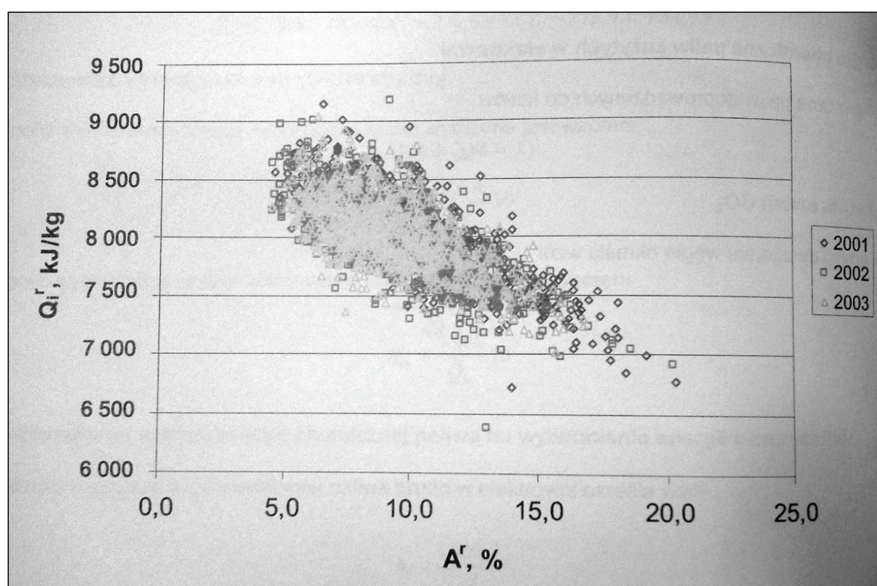
A^r – zawartość popiołu w węglu, w stanie roboczym [%],

W_t^r – zawartość wilgoci w węglu, w stanie roboczym [%],

S^r – zawartość siarki w węglu, w stanie roboczym [%].

Stosowanie wartości opałowej, wyznaczonej wg PN-81/G-04513 (spalanie próbki paliwa), tzn. ciepła spalania węgla w bombie kalorymetrycznej przeliczonego na wartość opałową, prowadzi do wyników niedokładnych, gdy węgiel zawiera znaczne ilości związków wapnia. Wartość ciepła spalania wyznaczana w kalorymetrze różni się od wartości ciepła uzyskanego w kotle o wielkość poprawek uwzględniających przekształcanie się substancji mineralnej i wiązanie SO₂. W obliczeniach cieplnych sprawności kotła, strat cieplnych i wskaźników należy stosować rzeczywistą wartość opałową, uwzględniającą wpływ węglanu wapnia na efekt cieplny w warunkach spalania w kotle.

Zależność wartości opałowej węgla (stan roboczy) w funkcji zawartości popiołu, przedstawiona na rys. 1 wykazuje duży rozrzut. Różnice wartości opałowej węgla o takiej samej zawartości popiołu mogą sięgać 20%. Rozrzut wynika z niedoskonałości metody określania wartości opałowej i nieuwzględnienia w zależnościach różnic między ilością substancji mineralnej i ilością popiołu, a także pominięcia ciepła reakcji chemicznych rozkładu substancji mineralnej.



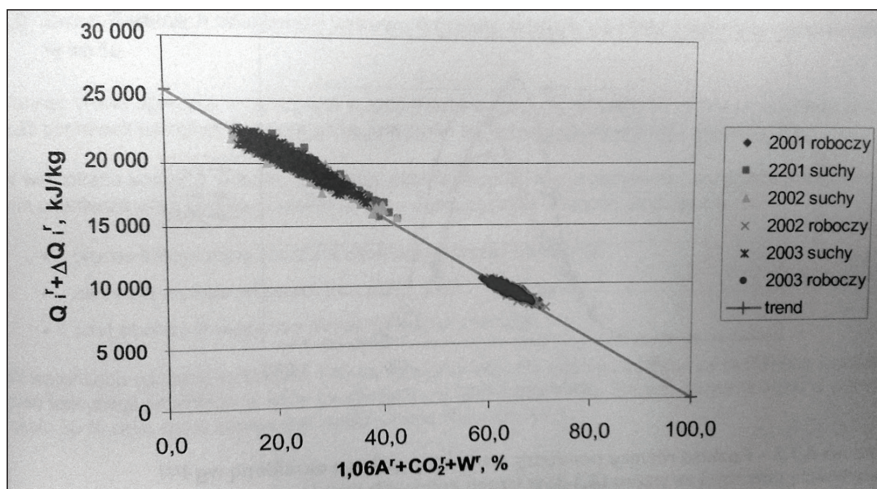
Rys. 1. Zakres zmienności wartości opałowej (w przeliczeniu na stan roboczy) węgla spalanego w elektrowni w okresie od 2001 r. do 2003 r.

Źródło: [11]

Na rys. 2 przedstawiono modyfikację wykresu widocznego na rys. 1 przez dodanie ilości $(CO_2)_M^r$ wody hydratowej i wilgoci zawartej w węglu do zawartości popiołu oraz dodanie do wartości opałowej poprawki ciepła ΔQ_t^r (poprawka wartości opałowej węgla na zawartość wilgoci, popiołu i dwutlenek węgla):

$$\Delta Q_{ik}^r = 40,8(CO_2)_M^r + 2,4 A^r + 24,42W_t^r [kJ/kg].$$

Na wykresie przedstawiono dobrą korelację liniową z wysoką zawartością współczynnika korelacji ($R^2 = 0,9$).



Rys. 2. Zależność wartości opałowej węgla w funkcji sumy popiołu, wody hydratowej, wilgoci oraz dwutlenku węgla, z uwzględnieniem poprawek na ciepło przekształcania substancji mineralnej węgla, odparowanie wilgoci i wiązanie SO_2)

Źródło: [11]

Zweryfikowany wzór wartości opałowej węgla, na podstawie pomiarów z lat 2001-2003 ma postać:

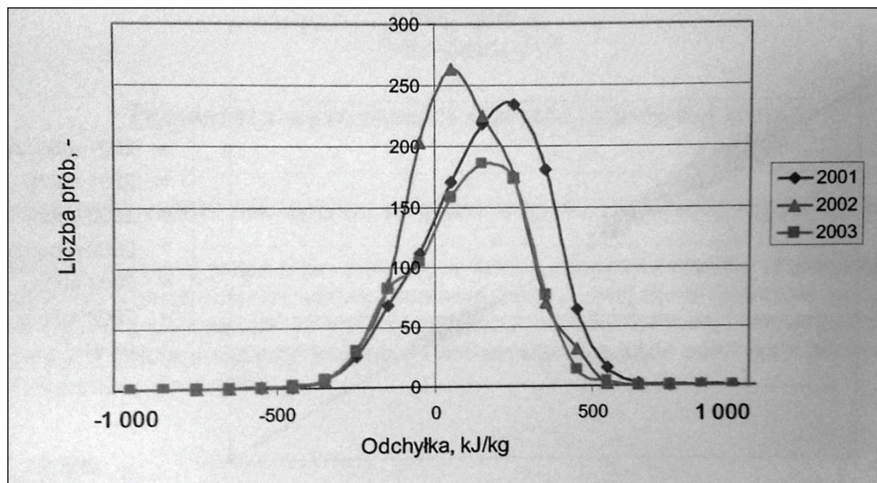
$$Q_i^r + \Delta Q_i^r = 25800 - 258[1,06 A^r + (CO_2)_M^r] \quad [\text{kJ/kg}]$$

Po uwzględnieniu poprawki na ciepło ΔQ_i^r , wzór na wartość opałową węgla, w przeliczeniu na stan roboczy ma postać (nie uwzględnia ciepła reakcji utleniania pirytów oraz ciepła wiązania siarki i utleniania syderytu):

$$Q_{ik}^r = 25800 - 282,42 W_t^r - 298,8(CO_2)_M^r - 275,9 A^r \quad [\text{kJ/kg}]$$

Na rysunku 3 przedstawiono rozkład różnicy $\Delta Q_i^r = Q_{i \text{ zmierz}}^r - Q_i^r$, tzn. wartości opałowej określonej wg PN-81/G-04513 i wartości opałowej obliczonej z powyższego wzoru dla trzech kolejnych lat. W każdym przypadku rozkład jest zbliżony do normalnego, mimo że każdego roku inna jest wartość opałowa spalanego węgla. Wartości średnie są większe od zera oraz zmieniają się od 55 kJ/kg, przez 180 kJ/kg do 220 kJ/kg węgla surowego. Większość oznaczonych wg PN-81/G-04513 wartości opałowych jest większa

niż rzeczywiste obliczone (największe różnice w 2001 r.) na podstawie zależności uwzględniającej balast cieplny i efekt termiczny rozkładu substancji mineralnej.



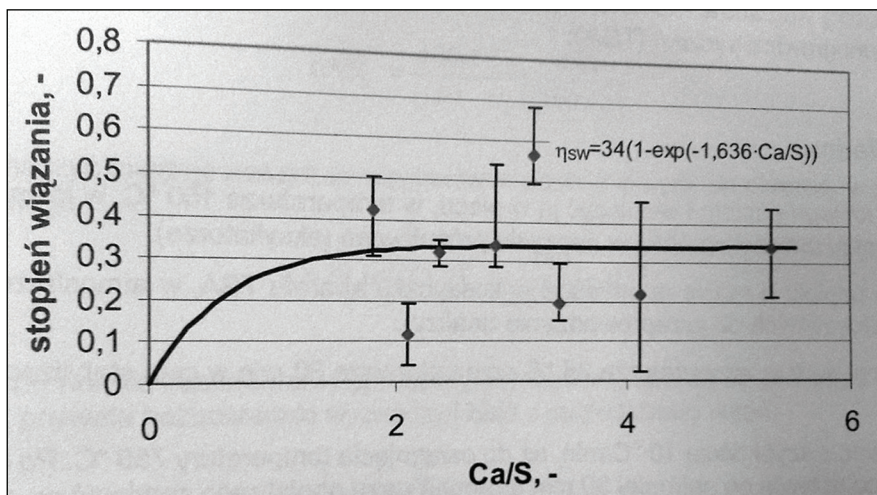
Rys. 3. Rozkład różnicy pomiędzy wartością opałową określoną wg PN a wielkością obliczoną ze wzoru w trzech kolejnych latach

Źródło: [11]

Wartość ciepła spalania wyznaczana w kalorymetrze różni się od wartości ciepła uzyskanego w kotle o wielkość poprawek uwzględniających przekształcanie się substancji mineralnej i wiązanie SO_2 . W warunkach spalania w kotle, z powodu skończonego czasu przebywania, występowania stref z niedomiarem utleniacza oraz separacji ziaren pirytu o dużej gęstości w młynie, szacuje się, że:

- proces kalcynacji w kotle ma skończony stopień konwersji;
- zachodzi reakcja wiązania SO_2 przez CaO ;
- piryt obecny w węglu nie bierze udziału w spalaniu.

W warunkach spalania w kotłach, proces rozkładu węglanu wapnia zachodzi ze skończoną szybkością. Stopień kalcynacji przebiega w kotle ze skutecznością powyżej 95%. Stopień wiązania siarki w kotłach wynosi około 35% całej siarki zawartej w węglu (rys. 4).



Rys. 4. Stopień wiązania siarki w kotle BB-1150 w funkcji stosunku molowego Ca/S w paliwie

Źródło: [12]

Poprawka na ciepło w obliczeniach efektu cieplnego w kotle wynosi:

$$\Delta Q_{ik}^r = 38,8(CO_2)_M^r + 2,4 A^r + 24,2W_t^r - 54,9S^r \text{ [kJ/kg]}.$$

Wzór na wartość opałową węgla po uwzględnieniu tej poprawki ma postać:

$$Q_{ik}^r = 25800 - 282,42W_t^r - 296,8(CO_2)_M^r - 275,9A^r + 54,9S^r \text{ [kJ/kg]}$$

Wzór ten należy stosować przy obliczaniu:

- wszystkich strat cieplnych,
- sprawności kotła metodą bezpośrednią i pośrednią,
- strumienia ciepła doprowadzonego do kotła,
- strumienia entalpii chemicznej węgla,
- wskaźników cieplnych bloku energetycznego,
- wskaźników ekonomicznych.

Rzeczywistą wartość opałową węgla Q_{ik}^r należy określić na podstawie wzoru:

$$Q_{ik}^r = 25800 - 282,42W_t^r - 296,8(CO_2)_M^r - 275,9A^r + 54,9S^r \text{ [kJ/kg]}.$$

Zawartość wilgoci, popiołu i siarki w węglu oznacza się zgodnie z PN-80/G-04512, PN-80/G-4511 i PN-G-04584:2001. Oznaczenie dwutlenku węgla w węglanach przeprowadza się zgodnie z PN-85/G-04526. Rzeczywista wartość opałowa określona ze wzoru powyżej uwzględnia poprawkę na ciepło w obliczeniach efektu cieplnego w kotle ΔQ_{ik}^r :

$$\Delta Q_{ik}^r = 38,8(CO_2)_M^r + 2,4 A^r + 24,2W_t^r - 54,9S^r [\text{kJ/kg}]$$

4. METODA BOMBY KALORYMETRYCZNEJ

Zasada metody polega na spalaniu próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej znajdującej się w kalorymetrze wodnym wypełnionej tlenem nasyconym parą wodną i na pomiarze wzrostu temperatury kalorymetru oraz obliczeniu ciepła spalania i wartości opałowej. Ciepło spalania oblicza się ze wzrostu temperatury kalorymetru, uwzględniając jego pojemność cieplną (ilość ciepła potrzebną do ogrzania w warunkach pomiaru całego układu kalorymetrycznego o 1°C), poprawkę na skorygowany wzrost temperatury, poprawkę na wystający słupek rtęci (w przypadku używania termometru rtęciowego), ciepło spalania błony (w przypadku pali lekkich), ciepło spalania drutu zapłonowego i nici bawełnianej (w przypadku stosowania drutu platynowego) oraz ciepło tworzenia roztworu kwasu siarkowego i kwasu azotowego. Pojemność cieplną oznacza się, spalając w bombie wzorzec termochemiczny o znanym cieple spalania w warunkach zbliżonych do istniejących podczas spalania paliwa. Zestaw kalorymetryczny, w skład którego wchodzi:

- bomba kalorymetryczna ze stali kwasoodpornej, z dwoma zaworami redukcyjnymi, samouszczelniająca. Powierzchnie bomby (zewnątrzna i wewnętrzna) powinny być polerowane. Wytrzymałość bomby kalorymetrycznej na ciśnienie 10 MPa powinna być sprawdzana co najmniej dwa razy w roku, a także w przypadku zauważonych uszkodzeń bomby;
- naczynie kalorymetryczne z mosiądzu niklowanego lub chromowanego o polerowanych powierzchniach zewnętrznych. Rozmiary naczynia powinny być takie by bomba w czasie badania była całkiem zanurzona w wodzie;
- mieszadło mechaniczne, do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym, napędzane silnikiem elektrycznym z możliwością regulacji obrotów; część zanurzona mieszadła powinna być połączona z częścią zewnętrzną za pomocą tulejki z materiału o małym przewodnictwie

cieplnym; mieszadło powinno pracować ze stałą prędkością obrotową, umożliwiając uzyskanie stanu równowagi cieplnej w ciągu dziesięciu do piętnastu minut od spalania próbki i nie powinno dotykać termometru, bomby i ścianek naczynia;

- płaszcz kalorymetru, czyli metalowe naczynia z podwójnym dobrze wypolerowanymi ścianami chroniący naczynie kalorymetryczne przed wahaniami temperatury otoczenia
- termometr kalorymetryczny rtęciowy lub tranzystorowy-oporowy;
- tygiel kalorymetryczny do spalania produktu w bombie (najczęściej z żaroodpornej stali lub chromoniklowy);
- urządzenie do napełniania bomby kalorymetrycznej tlenem, składające się z reduktora i rurki łącznikowej;
- urządzenie optyczne pozwalające odczytywać wskazanie termometru z dokładnością do $0,001^{\circ}\text{C}$;
- prasa do sporządzania pastylek kwasu benzoowego;
- kuweta porcelanowa lub szklana płaska wanienska do sporządzenia błony z roztworu kolodium;
- pipeta szklana wielowymiarowa lub strzykawka medyczna do pobierania próbki badanego produktu;
- pinceta metalowa.

Przygotowaną próbkę wzorca termochemicznego oraz drut zapłonowy należy zważyć z dokładnością do $0,0002\text{ g}$. Pastylkę wzorca umieścić w tyglu, po czym tygiel zamocować w pierścieniu znajdującym się na jednej z elektrod bomby. Końce drutu zapłonowego połączyć z elektrodami tak, aby umożliwić przepływ prądu, a środkową część drutu zwinąć w spiralę lub nadać jej kształt litery U i umieścić w tyglu tak, aby drut dotykał pastylki wzorca. Do bomby należy wlać 10 ml wody destylowanej i szczelnie ją zamknąć. Później bombę napełnić tlenem, nie wypierając z niej powietrza tak, by ciśnienie w bombie wynosiło 3 Mpa . Napełnianie powinno odbywać się powoli i równomiernie. Zważyć naczynie kalorymetryczne oraz wodę destylowaną uważając by na ściankach naczynia ponad powierzchnią wody nie było kropeł. Wytarta do sucha bombę umieszczamy w naczyniu kalorymetrycznym. Należy obserwować czy z bomby nie uchodzą pęcherzyki gazu, świadczyłyby to o nieszczelności bomby. W przypadku wydzielania się gazu, należy przerwać badanie i do powtórnego oznaczania przygotować nową próbkę. Jeżeli nie

widać nieuszczelnności, można włożyć do naczynia kalorymetrycznego mieszadło i termometry i kołki kontaktowe bomby połączyć przewodem elektrycznym. Zamknąć pokrywę płaszcz kalorymetru i naczynie kalorymetryczne, po czym uruchomić mieszadła zgodnie z wcześniej wspomnianymi metodami. Włączyć termostat płaszcz ustalając temperaturę na 28°C i utrzymywać ją przez cały czas. Temperaturę w naczyniu kalorymetrycznym mierzyć co 30 sekund z dokładnością do $0,001^{\circ}\text{C}$. Po nastąpieniu wzrostu temperatury, należy przystąpić do właściwego pomiaru kalorymetrycznego, który dzieli się na trzy okresy: początkowy (następuje wymiana ciepła kalorymetru z otoczeniem przed spalaniem próbki), główny (następuje spalanie próbki, przekazanie wytworzonego ciepła do kalorymetru i wyrównanie temperatur) oraz okres końcowy (następuje wymiana ciepła kalorymetru z otoczeniem po spalaniu próbki). Okres początkowy powinien trwać 10 minut i składać się z 20 odczytów temperatury. Pod koniec okresu początkowego należy zmierzyć temperaturę otoczenia w pobliżu termometru kalorymetrycznego. Pomiary wykonuje się tylko w przypadku używania termometru rtęciowego. W chwili wykonania ostatniego odczytu temperatury w okresie początkowym należy zamknąć obwód prądu elektrycznego w wyniku czego nastąpi spalanie próbki w tyglu. Następny odczyt wykonuje się po 30 sekundach. Jest pierwszym odczytem temperatury w okresie głównym, który składa się z 24 odczytów wykonywanych co 30 sekund. W okresie głównym temperatury odczytuje się z różną dokładnością w zależności od wzrostu temperatury w ciągu 30 sekund. Jeśli wzrost jest większy niż $0,5^{\circ}\text{C}$ dokładność pomiaru to 0,1 jeśli od $0,1^{\circ}\text{C}$ do $0,5^{\circ}\text{C}$ dokładność to 0,01, a jeśli poniżej $0,1^{\circ}\text{C}$ odczytujemy z dokładnością 0,001. Po ostatnim odczycie temperatury w okresie głównym następuje pierwszy odczyt w okresie końcowym (20 odczytów co 30 sekund z dokładnością 0,001). Na początku okresu końcowego mierzy się temperaturę otoczenia w pobliżu termometru kalorymetrycznego. Po zakończeniu pomiaru zatrzymujemy mieszadła, wyjmujemy lub podnosimy termometr, zdejmujemy pokrywę zamykającą wewnątrz płaszcz, odłączamy przewody od elektrod bomby i powoli w ciągu 5 minut wypuszczamy spaliny i nadmiar tlenu, po czym odkręcamy pokrywę bomby. Jeśli po otwarciu stwierdzi się obecność substancji niespalonej pomiar należy powtórzyć, stosując to samo ciśnienie tlenu, jeśli pomiar znowu będzie nieudany podwyższa się ciśnienie o $0,5\text{ MPa}$, należy jednak uprzednio sprawdzić sprawność stosowanego manometru i przewodów dostarczających tlen. Jeżeli cała próbka została spalona,

należy wszystkie wewnętrzne części bomby razem z pokrywą elektrodami i tygłem dokładnie przemyć w gorącej wodzie destylowanej. Wodę z przemycia zbieramy w czystej kolbie, ogrzewamy na płytce elektrycznej i utrzymujemy w stanie wrzenia przez 5 min. Następnie dodajemy 2 krople fenoloftaleiny i miareczkujemy roztworem NaOH o stężeniu $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ do pojawienia trwałego różowego zabarwienia. Z objętości roztworu NaOH użytego do miareczkowania oblicza się ciepło tworzenia roztworu kwasu azotowego. Pojemność cieplną kalorymetru obliczamy ze wzoru:

$$C_k = \frac{Q_1 m_1 + Q_2 m_2 + Q_3 V}{\Delta t}$$

gdzie:

Q_1 – ciepło spalania wzorca termochemicznego w kJ/kg,

Q_2 – rzeczywista masa wzorca termochemicznego w kg,

m_2 – ciepło spalania drutu zapłonowego w kJ/kg,

Q_3 – masa spalonego drutu zapłonowego równająca się różnicy mas drutu przed i po spalaniu w kg,

NaOH – ciepło tworzenia roztworu kwasu azotowego w ilości równoważnej 1ml roztworu NaOH w stężeniu $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ mol/l}$ wynoszące 0,0058 kJ/ml,

V – objętość roztworu NaOH zużytego do miarkowania wody użytej do przemycia bomby po spalaniu wzorca termochemicznego w ml,

Δt – skorygowany wzrost temperatury podczas spalania w °C.

Za końcowy wynik pojemności cieplnej kalorymetru przyjmujemy średnią arytmetyczną z sześciu oznaczeń zrobionych w ciągu co najmniej trzech dni. Następnie odcinamy kawałek błony o masie 0,5-1 g i ważymy z dokładnością do 0,002 g. Zważoną błonę składamy lub zwijamy, obwiązujemy nicią bawełnianą uprzednio zważoną z tą samą dokładnością i umieszczamy w tygłu kalorymetrycznym. Dalej postępujemy tak, jak w przypadku wyznaczania pojemności cieplnej kalorymetru. W celu przygotowania ampułki z błony polimerowej, stosujemy szablon składający się z dwóch metalowych elementów o kształcie np. gruszki, połączonych w górnej części gwintem umożliwiającym swobodny obrót oraz zamocowanie obu elementów. Należy dwa kawałki błony uprzednio przetrarte alkoholem i wysuszone umieścić między elementami szablonu i mocno docisnąć gwintem. Brzegi błony obciąć tak, aby poza szablon wystawała krawędź o szerokości około 1 mm. Cały szablon

ściskamy między obracającymi się wokół swojej osi zgrzewamy brzeg błony, pozostawiając otwartą szyjkę ampułki. Nie należy używać do dalszego badania ampułek o kruchych, nadpalonych krawędziach, Ampułkę wyjmujemy z szablonu, po czym nakładamy i zamocowujemy na stożkowym zakończeniu strzykawki medycznej z wyciągniętym tłokiem. Ampułkę zanurzamy ostrożnie w wodzie o temperaturze 80°C, aby woda nie dostała się do wnętrza i powoli wtłaczamy do niej powietrze ze strzykawki. Ampułkę suszy się powietrzem i waży na wadze z dokładnością do 0,0002 g. Następnie, ampułkę napełniamy za pomocą strzykawki medycznej badanym paliwem, przygotowanym tak jak wcześniej wzorzec termochemiczny, w takiej ilości, by paliwo nie przelało się przez szyjkę ampułki. Szyjkę ampułki ujmuje się cienkimi zaciskami w odległości 4-5mm od krawędzi i upewniwszy się uprzednio, czy przez zaciśniętą szyjkę nie przecieka paliwo, zgrzewamy, nie dopuszczając do zwęglenia. Jeżeli po założeniu zacisków w górnej części szyjki znajduje się paliwo, trzeba je usunąć, po czym szyjkę osuszyć powietrzem, założyć drugi zacisk w odległości 1mm od krawędzi i zgrzać jak poprzednio. Napełnioną i zamkniętą ampułkę zanurzamy za pomocą pincety w alkoholu etylowym w celu usunięcia ewentualnych nacieków paliwa na zewnętrznych ścianach ampułki i osuszamy w strumieniu powietrza. Następnie ampułkę ważymy z dokładnością do 0,0002 g i przez 5 min. obserwujemy na wadze, czy nie zmienia się jej masa. Jeżeli masa ampułki pozostaje stała, ampułkę umieszcza się w tyglu kalorymetrycznym i używa się jej do badania. W przypadku zmiany masy świadczącej o nieszczelności ampułki, należy przygotować nową ampułkę z próbką badanego paliwa.

Błonę dokładnie oglądamy pod światłem i wybieramy do oznaczenia jakościowo dobrą, bez uszkodzeń. Tygiel oczyszczamy, prażymy przez chwilę i po ochłodzeniu ważymy (w przypadku stosowania tygla z bocznym otworem – wraz z korkiem) z dokładnością do 0,0002 g. Z błony wycina się pasek zapłonowy o szerokości 6-8 mm i długości 30-35 mm oraz krążek o nieco większej średnicy niż średnica tygla. Kroplę eterowego roztworu kolodium nanosi się szklanym pręcikiem na dno tygla, po stronie przeciwnej do bocznego otworu i przekleja do dna koniec paska zapłonowego. Drugi koniec paska wprowadzamy na zewnątrz i przyklejamy kroplą roztworu kolodium, mniej więcej w połowie długości paska, do kołnierza tygla. Następnie smaruje się całą powierzchnię kołnierza roztworem kolodium i przykleja przygotowany

uprzednio krążek. Wystające części krążka obcina się, a krawędzie kołnierza smaruje się roztworem kolodiu tak, by tygiel został szczelnie zamknięty. Tak przygotowany tygiel pozostawia się nie zamykając bocznego otworu aż do całkowitego wyparowania rozpuszczalnika (co trwa około 1 godziny). Następnie przekłuwa się wystający koniec paska zapłonowego, waży tygiel dokładnością do 0,0002 g i ustala masę nałożonej błony. 0,5–0,6 g badanego paliwa przygotowanego według wcześniejszej instrukcji wprowadza się do tygla przez boczny otwór za pomocą uprzednio skalibrowanej pipety lub, jeżeli tygiel nie ma otworu bocznego, za pomocą strzykawki medycznej, przekłuwając błonę. Rurka włoskowa pipety nie powinna całkowicie zamykać otworu tygla, tak aby powietrze wypierane przez produkt miało ujście na zewnątrz. Zewnętrzna powierzchnia tygla wyciera się starannie z ewentualnie znajdującego się na niej paliwa i zamyka szczelnie otwór wlewowy. Tygiel z badanym paliwem waży się z dokładnością do 0,0002 g i ustala masę próbki. Następnie tygiel umieszcza się w pierścieniu znajdującym się na jednej z elektrod pokrywy bomby, przeprowadzając korek przez przecięcie w pierścieniu. Odważony kawałek drutu zapłonowego przewleka się przez otwór w pasku zapłonowym i owija starannie jego końce na końcach elektrod bomby. Cienką igłą przekłuwa się w jednym miejscu błonę. Spalanie należy wykonać tak jak spalanie wzorca termochemicznego z następującymi zmianami, jeżeli paliwo spala się całkowicie przy wyższym ciśnieniu tlenu niż to, przy którym oznaczano pojemność cieplną kalorymetru należy ponownie oznaczyć pojemność przy takim ciśnieniu tlenu, jakie jest niezbędne do całkowitego spalania próbki paliwa. Jeżeli badane paliwo zawiera siarkę można w roztworze otrzymanym z przemycia bomby oznaczyć wartość siarki dowolną metodą umożliwiającą uzyskanie wymaganej dokładności oznaczania ciepła spalania. W takim przypadku w roztworze nie oznacza się zawartości kwasu azotowego, a za ciepło tworzenia roztworu kwasu azotowego przyjmuje się wartość ustaloną dla wzorca termochemicznego przy oznaczaniu wartości pojemności cieplnej kalorymetru. Zawartość siarki w badanym produkcie można też oznaczać w niezależnym badaniu wykonanym metodą umożliwiającą uzyskanie wymaganej dokładności ciepła spalania. Ciepło spalania obliczamy z podanego niżej wzoru.

Z próbki przygotowanej tak jak wcześniej opisano, odważyć w tygliku kalorymetrycznym 0,6–0,8 g paliwa z dokładnością 0,0002 g. Środkową część drutu zapłonowego wygiąć w kształcie litery U i zanurzyć w badanym paliwie

umieszczonym w tyglu. Dalej postępować tak, jak w przypadku oznaczania wartości pojemności cieplnej kalorymetru. Ciepło spalania obliczamy z podanego niżej wzoru. Po zakończeniu oznaczania i przemyciu bomby gorącą wodą należy zewnętrzną powierzchnię bomby, pokrywę i wewnętrzne części bomby przetrzeć czystą tkaniną, a zawory osuszyć strumieniem powietrza. Nie zamykając zaworów, pozostawić bombę do następnego oznaczania. Rzeczywista masa wzorca termochemicznego (m_1) lub próbki badanego paliwa (m_o) powinna być obliczona według wzorów:

$$m_1 = m_s + \rho_a \left(\frac{m_s}{\rho_s} - \frac{m_s}{\rho_u} \right)$$

$$m_o = m + \rho_a \left(\frac{m}{\rho} - \frac{m}{\rho_u} \right)$$

gdzie:

m_s – masa wzorca termochemicznego, w kg;

ρ_a – gęstość powietrza atmosferycznego równa 1,20 kg/m³;

ρ_s – gęstość wzorca termochemicznego, w kg/m³;

ρ_u – gęstość materiału, z którego wykonane się odważniki użyte do ważenia w kg/m³;

m – masa próbki badanego paliwa, w kg;

ρ – gęstość badanego paliwa oznaczona według PN-85/C-04004, w kg/m³;

Skorygowany wzrostu temperatury (Δt) podczas spalania oblicza się ze wzoru:

$$\Delta t = [(t_n + h_n) - (t_o + h_o)] + a + b$$

gdzie:

t_n – końcowa temperatura okresu głównego, w °C;

t_o – początkowa temperatura okresu głównego, w °C;

h_n i h_o – poprawki na kalibracje termometru przy temperaturze t_n i t_o , podane w świadectwie termometru, w °C;

a – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem obliczona według wzoru poniżej, w °C;

b – poprawka na wystający słupek rtęci termometru, obliczona według wzoru poniżej, w °C.

Jeżeli oznaczanie ciepła spalania badanego produktu wykonywane jest w tej samej temperaturze, w której oznaczona pojemność cieplną kalorymetru, poprawek h_n i h_o nie należy uwzględniać. Poprawkę b na wystający słupek rtęci termometru należy uwzględniać tylko w przypadku stosowania termometru rtęciowego. Obliczanie poprawki na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem:

$$a = K \left(\frac{t_o + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i - n\theta_n \right) + nv_n$$

gdzie:

K – stała ochładzania termometru obliczona według wzoru $K = \frac{v_n - v_o}{\theta_n - \theta_o}$

t_n – końcowa temperatura okresu głównego, w °C;

t_o – początkowa temperatura okresu głównego, w °C;

t_i – temperatura kalorymetru w dowolnym, półminutowym odczycie w okresie głównym, w °C;

v_o – średnia szybkość zmian temperatury w okresie początkowym, obliczona według wzoru:

$$v_o = \frac{t' - t_o}{n_o}, \text{ w } ^\circ\text{C}/30\text{s};$$

v_n – średnia szybkość zmian temperatury w okresie końcowym, obliczona według wzoru:

$$v_n = \frac{t_n - t''}{n_n}, \text{ w } ^\circ\text{C};$$

θ_o – średnia temperatura w okresie początkowym, obliczona według wzoru:

$$\theta_o = \frac{t' + t_o}{2}, \text{ w } ^\circ\text{C};$$

θ_n – średnia temperatura w okresie końcowym obliczona według wzoru:

$$\theta_n = \frac{t_n + t''}{2}, \text{ w } ^\circ\text{C};$$

t' – początkowa temperatura okresu początkowego, w °C;

t'' – końcowa temperatura okresu końcowego, w °C;

n_o, n, n_n – liczby półminutowych odczytów w okresie początkowym, głównym i końcowym (odpowiednio).

Jeżeli w czasie najszybszego wzrostu temperatury wykonuje się 8 odczytów co 15 sekundy, wówczas podaną we wzorze wartość $\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ należy wyznaczyć jako sumę dwóch wartości według wzoru:

$$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{j=8} t_j + \sum_{i=8}^{i=n-1} t_i$$

gdzie:

t_j – temperatura kalorymetru w dowolnym odczycie w okresie głównym, w °C.

Sposób obliczania wartości $\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ przy oznaczaniu pojemności cieplnej kalorymetru i ciepła spalania badanego paliwa powinien być taki sam.

Poprawka na wystający słupek rtęci:

$$b = \alpha [t_n(t_n - t''_o) - t_o(t_o - t'_o)]$$

gdzie:

α – współczynnik pozornej rozszerzalności rtęci w szkle równy 0,00016;

t_n – końcowa temperatura okresu głównego, w °C;

t_o – początkowa temperatura okresu głównego, w °C;

t''_o – temperatura otoczenia na początku okresu końcowego, w °C;

t'_o – temperatura otoczenia na końcu okresu początkowego, w °C.

Ciepło spalania błony (Q_4) oblicza się w kJ/kg według wzoru:

$$Q_4 = \frac{C_k \cdot \Delta t - Q_2 m_2 - Q_3 V - Q_5 m_5}{m_4}$$

gdzie:

Q_5 – ciepło spalania nici bawełnianej równe 16240 kJ/kg;

m_5 – masa nici bawełnianej, w kg;

m_4 – masa błony, w kg;

Reszta oznaczeń jest zgodna z oznaczeniami we wzorze na pojemność cieplną kalorymetru. Za końcowy wynik oznaczania ciepła spalania błony przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń, przy czym odchylenie każdego wyniku od wartości średniej nie może być większe niż 0,2%. Całkowity efekt cieplny spalania badanego paliwa (Q_b) obliczony w kJ/kg według wzoru:

$$Q_b = \frac{C_k \cdot \Delta t - Q_4 m_4 - Q_2 m_2}{m_0}$$

gdzie:

m_0 – rzeczywista masa próbki badanego paliwa obliczona według wzoru podanego wyżej, w kg.

Pozostałe oznaczenia są zgodne z poprzednimi wzorami. Za końcowy wynik oznaczania całkowitego efektu cieplnego spalania badanego paliwa przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń nie różniących się od siebie o więcej niż 130 kJ/kg. Jeżeli różnica wyników dwóch kolejnych oznaczeń jest większa niż owa wartość, powinno się wykonać trzecie oznaczenie, a za końcowy wynik przyjąć średnią arytmetyczną dwóch wyników których różnica nie przekracza 130 kJ/kg. Jeżeli różnica między wynikami trzeciego oznaczania a każdym z dwóch poprzednich oznaczeń nie przekracza 13 kJ/kg, za końcowy wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wszystkich trzech oznaczeń. Ciepło spalania badanego paliwa (Q'') oblicza się w kJ/kg według wzorów:

Dla paliwa zawierającego siarkę:

$$Q'' = Q_b - (91,2 \cdot S + Q_3 V) + \Delta Q$$

gdzie:

S – zawartość siarki w badanym paliwie, w %(m/m)

ΔQ – poprawka na przeliczenie ciepła spalania paliwa oznaczonego, na ciepło spalania w warunkach standardowych, w kJ/kg;

91,2 – ciepło tworzenia kwasu siarkowego z dwutlenku siarki i tworzenia roztworu kwasu siarkowego podczas spalania 1%(m/m) siarki zawartej w paliwie, w kJ/kg.

Dla paliwa nie zawierającego siarki według wzoru:

$$Q'' = \frac{C_k \cdot \Delta t - Q_4 m_4 - Q_3 V - Q_2 m_2}{m_0}$$

gdzie:

V – objętość roztworu NaOH o stężeniu $c(\text{NaOH})=0,1\text{mol/l}$ zużytego do miareczkowania wody użytej do przemycia bomby po spalaniu badanego paliwa, w ml.

W przypadku obliczania ciepła spalania paliwa w odniesieniu do objętości, należy obliczoną wartość Q'' pomnożyć przez gęstość paliwa w 25°C , oznaczoną według PN-85/C-04004. Wartość opałowa badanego paliwa (Q') powinna być obliczona w kJ/kg według wzoru:

$$Q' = Q'' - 24,42(8,94 \cdot H - W)$$

gdzie:

H – zawartość wodoru w badanym paliwie, w $\%(m/m)$;

W – zawartość wody w podanym paliwie, w $\%(m/m)$ (uwzględnia się głównie dla paliw ciężkich);

24,43 – ciepło parowania wody w warunkach standardowych przypadające na $\%(m/m)$ wody utworzonej podczas spalania lub zawartej w badanym paliwie, w kJ/kg;

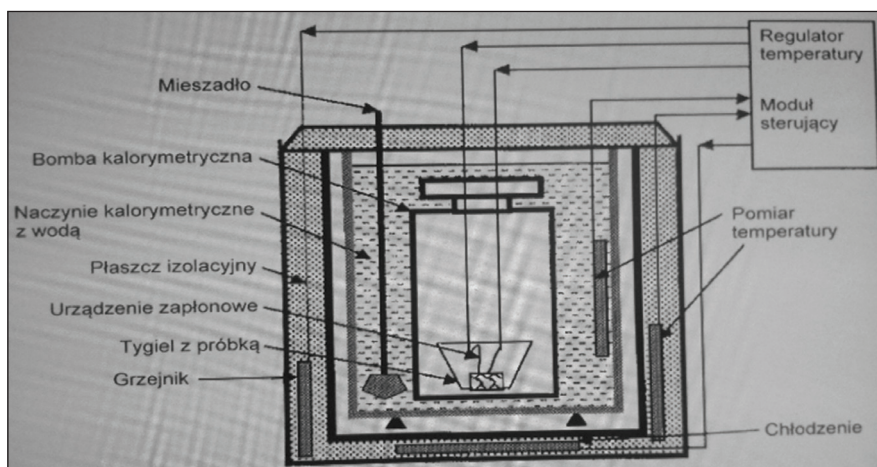
8,94 – współczynnik przeliczeniowy zawartości wodoru na wodę.

Wyniki dwu oznaczeń wykonywanych przez tę samą osobę, na tej samej aparaturze, w tych samych warunkach i na tym samym materiale badawczym można uznać za właściwe (95% poziom ufności), jeżeli różnica między nimi jest nie większa od 130 kJ/kg. Wyniki dwu oznaczeń wykonanych przez różne osoby, w różnych laboratoriach, na tym samym materiale badawczym, można uznać za właściwe (95% poziom ufności), jeżeli różnica między nimi jest nie większa niż 445 kJ/kg.

5. METODA Z ZASTOSOWANIEM KALORYMETRU Z PŁASZCZEM ADIABATYCZNYM

W normie PN-C-04375-3:2013-07, która jest tłumaczeniem niemieckiej normy DIN 51900-1, opisano metodę oznaczania ciepła spalania w adiabatycznej bombie kalorymetrycznej oraz obliczania wartości opałowej paliw stałych i ciekłych. Przygotowaną zgodnie z DIN 51900-1 bombę kaloryme-

tryczną umieszcza się w wypełnionym wodą naczyniu kalorymetrycznym, tak aby znalazła się w izolacyjnym płaszczu adiabatycznym. Po okresie umożliwiającym wyrównanie temperatur między bombą kalorymetryczną, a wodą naczynia kalorymetrycznego, zapala się próbkę paliwa i rejestruje wzrost temperatury. Na podstawie wzrostu temperatury, z uwzględnieniem pojemności cieplnej kalorymetru, oblicza się wartość opałową.



Rys. 5. Schemat adiabatycznej bomby kalorymetrycznej

Źródło: [12]

Otulina naczynia kalorymetrycznego do termicznej izolacji od otoczenia. Płaszcz kalorymetru stanowi woda lub inny odpowiedni materiał otaczający naczynie kalorymetryczne. Adiabatyczny kalorymetr jest wyposażony w płaszcz z regulacją temperatury. Podczas gdy temperatura płaszcza jest zazwyczaj utrzymywana na średnim poziomie przepływu ciepła w naczyniu kalorymetru, może ona być poddawana kontrolowanym zmianom dla skompensowania strumieni energii związanych z mieszaniem i innymi, obcymi efektami cieplnymi. Mieszadło do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym, napędzane jest silnikiem o stałej prędkości obrotowej. Woda w naczyniu kalorymetrycznym powinna być dokładnie mieszana przez mieszadło. Prędkość obrotowa silnika mieszadła nie może zmieniać się o więcej niż 10%, przez co powstające podczas mieszania ciepło w przybliżeniu pozostaje stałe. Ponieważ przepływ prądu przez drut zapłonowy powoduje powstawanie ciepła i wpływa na wzrost temperatury, wielkość energii doprowadzonej do

drutu powinna być taka sama dla każdego pomiaru. Wielkość doprowadzonej energii nie może zmieniać się o więcej niż 5%. Napięcie na zaciskach bomby kalorymetrycznej powinno odpowiadać danym w DIN EN 61010. Regulator temperatury do utrzymania adiabatycznych warunków w kalorymetrze przez ciągle monitorowanie i regulację temperatury płaszczu, tak że ślędzona temperatura naczynia kalorymetrycznego jest zmienną odnoszoną do temperatury płaszczu. Regulator powinien być tak skonstruowany, aby temperatura płaszczu kalorymetru w sposób ciągły nadażała za temperaturą naczynia kalorymetrycznego, co zapobiega wymianie energii z otoczeniem. Pojawiające się odchylenia mogą być wynikiem bezwładności systemu, typu stosowanego regulatora i koniecznych odchyień od zadanej temperatury mających na celu kompensację energii wprowadzonej przez miesządlę. Powinny one być minimalizowane przez dostrojenie systemu.

Masa wody w naczyniu kalorymetrycznym powinna być taka sama dla każdego pomiaru i nie powinna się różnić o więcej niż 0,02% masy wody w kalorymetrze. Woda powinna całkowicie przykrywać gwintowaną pokrywę bomby kalorymetrycznej. Zaleca się, aby temperatura wody w kalorymetrze przed spaleniem próbki i po jej spaleniu mieściła się w granicach od 20 °C do 30°C. Zaleca się, aby wzrost temperatury spowodowany spaleniem próbki dla kalorymetru o pojemności cieplnej rzędu 10 000 J/K wynosił od 1,5 K do 3,5 K. Powinien on być równy od 0,7 do 1,3 wzrostu temperatury stwierdzonego przy określaniu pojemności cieplnej kalorymetru. Temperaturą odniesienia jest temperatura przy zakończeniu okresu głównego. Przepływ ciepła pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym i adiabatycznym płaszczem izolacyjnym powinien być ograniczony do minimum. Dlatego temperatura płaszczu adiabatycznego powinna z możliwie małym opóźnieniem nadażać za temperaturą systemu pomiarowego.

Pomiar temperatury w naczyniu kalorymetrycznym przebiega w równych przedziałach czasu, których długość jest tak dobrana, aby zmiany temperatury zachodzące w czasie pomiaru mogły być zmierzone z wystarczającą dokładnością (dziesięciokrotna wartość najmniejszej, możliwej do zarejestrowania zmiany temperatury). Po zamknięciu kalorymetru rozpoczyna się wyrównywanie temperatur pomiędzy bombą i wodą w kalorymetrze. Ten okres nazywany jest okresem wyrównawczym. Okres główny, w którym następuje zapłon próbki i określenie wzrostu temperatury, zamyka pomiar. Gdy różnice pomiędzy kolejnymi pomiarami temperatur w okresie wyrównawczym są

mniejsze niż dopuszczalny dryft, należy zapalić próbkę. Ostatnią wartość temperatury przed zapłonem zapisać jako temperaturę początkową t_a badania. Wydłużenie okresu wyrównawczego nie ma żadnego wpływu na wynik w odniesieniu do wymaganej precyzji badania. Badanie kończy się, jeżeli różnice pomiędzy kolejnym pomiarami są mniejsze od dopuszczalnej wartości dryftu. Ostatnią wartość temperatury zapisać jako temperaturę końcową badania T_e . Pojemność cieplną C układu kalorymetru obliczyć z równania:

$$C = \frac{H_{0,vB} \times m_b + Q_z}{\Delta t}$$

gdzie:

C – pojemność cieplna układu kalorymetru, w J/K;

$H_{0,vB}$ – ciepło spalania substancji wzorcowej (patrz DIN 51900-1:2000-04, 6.2), w J/g

m_b – masa substancji wzorcowej, w g;

Q_z – ilość ciepła z obcych źródeł, w J (patrz Uwaga);

Δt – wzrost temperatury, w K.

Ciepło spalania $H_{0,v}$ obliczyć wg równania:

$$H_{0,v} = \frac{C \times \Delta t - (Q_n + Q_s + Q_z)}{m_p}$$

w którym:

$H_{0,v}$ – ciepło spalania próbki, J/g;

C – pojemność cieplna układu kalorymetru, J/K;

Q_n – ilość ciepła, w J (patrz DIN 51900-1:2000-04, 11.2);

Q_s – ilość ciepła, w J (patrz DIN 51900-1:2000-04, 11.1);

Q_z – ilość ciepła z obcych źródeł, w J (patrz uwaga do 7.2);

m_p – masa próbki ważonej w powietrzu, w g.

6. OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA GAZÓW

PRZY UŻYCIU SPALANIA KATALITYCZNEGO

Spalanie katalityczne lub utlenianie katalityczne jest znanym zjawiskiem wśród węglowodorów. Mieszanek węglowodorów oraz powietrza w obecności platyny i/lub palladu ulega reakcji utleniania. Reakcja przebiega w temperaturze

niższej niż normalna temperatura zapłonu węglowodorów. Na przykład metan zmieszany z powietrzem w stechiometrycznych proporcjach zapłonie w temperaturze około 630°C oraz osiągnie temperaturę płomienia przekraczającą 1600°C. Utlenianie katalityczne może zajść w temperaturach rzędu 400°C, jednak efektywna kataliza jest osiągana w temperaturach bliskich 500°C. Dlatego dla gazowych mieszanin zawierających metan utlenianie katalityczne jest możliwe poniżej temperatur zapłonu dla otaczającej atmosfery. W praktyce, w spalaniu katalitycznym miesza się próbkę gazu z ustaloną ilością powietrza, gdzie proporcje powietrza są więcej niż wystarczające, aby dostarczyć tlen potrzebny do utleniania próbki gazu. W utlenianiu katalitycznym, temperatura katalizatora musi być ograniczona, aby zapobiec przegrzewaniu i niekontrolowanemu wzrostowi temperatury i warunków reakcji. Metodami kontroli są zazwyczaj ograniczenie dyfuzji oraz bezpośrednia kontrola temperatury katalizatora. W ograniczeniu dyfuzji, szybkość, z którą strumień mieszaniny gazu może wejść w kontakt z katalizatorem jest ograniczona przez porowatą strukturę, np. element ceramiczny. Dyfuzja ogranicza kontakt oraz zapobiega niekontrolowanemu przebiegowi reakcji. Innym sposobem kontroli ilości gazu dostępnego do spalania jest pomiar temperatury katalizatora i dostosowywanie szybkości przepływu gazu w ten sposób, aby utrzymać pewną temperaturę lub wąski zakres temperatur.

Omawiany tu wynalazek modyfikuje i udoskonala metody stechiometrycznego spalania lub spalania z maksymalną temperaturą płomienia gazów w celu zmierzenia zawartości ciepła poprzez zastosowanie metody katalitycznego spalania. Taki proces obniża temperaturę utleniania i pozwala na spalanie gazu bez wytwarzania otwartego płomienia, przez co umożliwia stosowanie metody w niebezpiecznych środowiskach. Normalne temperatury związane ze spalaniem katalitycznym są niższe niż temperatury spalania z otwartym płomieniem i mogą być niższe od temperatur zapłonu powietrza w pewnych niebezpiecznych środowiskach. Wynalazek zapewnia kontrolę nad mieszkanką paliwowo powietrzną w odniesieniu do temperatury reakcji katalitycznej. Szczytowanie temperatury spalania w odpowiedniej proporcji nie wymaga ustalonej temperatury pracy samego katalizatora. Jedynym wymogiem jest, aby odpowiedź na pik temperatury była określona przez mieszanie w odpowiednich proporcjach paliwa i powietrza. W omawianym wynalazku, gaz wzorcowy jest mieszany z porcją powietrza. Strumień zmieszanego gazu jest kierowany nad lub przez katalityczny podkład lub kulkę,

gdzie paliwo jest utleniane. Temperatura jest mierzona przez odpowiednie czujniki a zawartość paliwa w stosunku do powietrza jest zmieniana aż do osiągnięcia maksymalnej temperatury utleniania. W warunkach stechiometrycznych stosunek zawartości paliwa do powietrza odpowiada za nieobecność tlenu w strumieniu spalin. Maksymalna energia oraz szczytowa temperatura są osiąmane jedynie w odpowiedniej proporcji powietrza i paliwa.

W jednym modelu jest to osiąmane przez kontrolowanie i pomiar szybkości strumieni badanej próbki gazu oraz gazu wzorcowego w szczytowej temperaturze. Ciepło spalania badanego gazu może być obliczone w odniesieniu do uprzednio zebranych wartości gazu wzorcowego. W drugim modelu mieszanka paliwowo powietrzna zmienia się przez spadek ciśnienia w komorze pojemnościowej, który wytwarza malejący strumień paliwa. Podobnie jak w pierwszym modelu prędkości strumieni próbki oraz gazu wzorcowego są mierzone w maksymalnej temperaturze podczas spalania katalitycznego. Ciepło spalania badanego gazu może być następnie obliczone w odniesieniu do uprzednio zebranych wartości gazu wzorcowego.

PODSUMOWANIE

Istnieje wiele metod oznaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliw. Niektóre z nich pozwalają na dokładne określenie tych wartości dla konkretnych próbek, inne to zależności empiryczne obowiązujące dla jakiejś grupy paliw. Gdy określi się ciepło spalania metodą doświadczalną, wartość opałową można wyznaczyć na podstawie wzoru, wykorzystując wiedzę o ciepłe właściwym wody. Często jednak rzeczywista wartość wartości opałowej może się znacznie różnić od tej wynikającej ze wzoru. Dlatego prowadzone są badania, na podstawie których określa się inne wzory, które dokładniej przybliżają rzeczywistą wartość tej wielkości.

LITERATURA

- [1] Bader P., Błogowska K., Laboratorium termodynamiki. OWPW, Warszawa 2008.
- [2] Kordylewski W., Spalanie i paliwa. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
- [3] Staniszewski B., Termodynamika. PWN, Warszawa 1982.
- [4] Nowa Encyklopedia Powszechna PWN. PWN, Warszawa 1998.

-
- [5] PN-C-96002:1986 Paliwa gazowe – Pomiar ciepła spalania i wartości opałowej za pomocą kalorymetru.
 - [6] PN-M-34121:2006 Wyznaczanie wartości opałowej węgla oraz straty niecałkowitego spalania w kotłach spalających węgiel o zwiększonej zawartości węglanów.
 - [7] PN-C-04062:1986 Przetwory naftowe – Oznaczanie ciepła spalania paliw ciekłych w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.
 - [8] PN-C-04375-2:2013-07 Badanie paliw stałych i ciekłych – – Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej – – Część 2: Metoda z zastosowaniem kalorymetru izoperibolicznego lub kalorymetru z płaszczem statycznym.
 - [9] PN-C-04375-3:2013-07 Badanie paliw stałych i ciekłych – – Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej – – Część 3: Metoda z zastosowaniem kalorymetru z płaszczem adiabatycznym.
 - [10] PN-C-04198:1993 Przetwory naftowe – Oznaczanie wartości opałowej paliw lotniczych metodą obliczeniową.
 - [11] M. Lackner, A. B. Palotas and F. Winter, Combustion. From Basic to Applications, WILEY-VCH, 2013.
 - [12] PN-80/G-04512 Paliwa stałe – Oznaczenie zawartości popiołu metodą wagową – Determination of ash by gravimetric method.