



Technologia chemiczna

**Przemysłowe laboratorium technologii
ropy naftowej i węgla II
TCCO17004I**

Ewa Lorenc-Grabowska

Ćwiczenie nr VI

Oznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej paliw stałych

Wrocław

2011



Spis treści

I.	Wstęp	3
1.1.	Paliwa stałe	3
1.2.	Ciepło spalania i wartość opałowa	4
1.3.	Kalorymetria	6
II.	Cel ćwiczenia	7
III.	Wykonanie ćwiczenia	8
3.1.	Zasada metody	8
3.2.	Aparatura	9
3.2.1.	Kalorymetr	9
3.2.2.	Bomba kalorymetryczna	11
3.3.	Odczynniki	13
3.4.	Pojemność cieplna kalorymetru	14
3.4.1.	Obliczanie stałej kalorymetru	15
3.5.	Oznaczanie ciepła spalania	17
3.5.1.	Obliczanie ciepła spalania	19
3.5.2.	Obliczanie wartości opałowej	22
IV.	Bibliografia	22
V.	Schemat sprawozdania	23



I. Wstęp

1.1. Paliwa stałe

Paliwem nazywamy materiał, który w procesie spalania wytwarza dużą ilość energii cieplnej w przeliczeniu na jednostkę masy. Jego głównym utleniaczem w tym procesie jest tlen atmosferyczny. Paliwa stosowane w energetyce można podzielić ze względu na pochodzenie na naturalne i sztuczne lub ze względu na stan skupienia na paliwa stałe, ciekłe i gazowe (Tabela 1). Inny podział paliw dotyczy ich odnawialności. Konwencjonalne źródła energii takie jak paliwa kopalne (węgiel, ropa) czy energia nuklearna są nieodnawialne. Do odnawialnych źródeł energii zalicza się energię uzyskaną z biomasy, wody, słońca, wiatru czy energie geotermalną, które stanowią niekonwencjonalne źródła energii.

Tabela 1. Podział paliw stosowanych w energetyce

Stan skupienia / Pochodzenie	Paliwa stałe	Paliwa ciekłe	Paliwa gazowe
Naturalne	-Biomasa, -Torf, -Lignit, -Węgiel kamienny, -Antracyt,	-Ropa naftowa,	-Gaz ziemny, -Gaz kopalniany,
Syntetyczne	-Koks, -Półkoks, -Paliwa odpadowe,	-Produkty destylacji ropy naftowej, -Smoła węglowa i produkty jej destylacji, -Biooleje,	-Gazy koksownicze, -Gazy miejskie, -Gaz syntetyczny,

Do najważniejszych naturalnych paliw stałych według wzrastającego stopnia uwęglenia zalicza się: drewno, torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt. W Tabeli 2 przedstawiono przykłady wartości opałowej dla wymienionych paliw stałych. Do węgla typowo energetycznych, przeznaczonych do bezpośredniego spalania w Polsce zalicza się węgle: płomienny, gazowo-płomienny i gazowy. Do paliw stałych zaliczane są również paliwa odpadowe takie jak: zużyte gumy, ścinki skórne czy śmieci komunalne. Wartość energetyczna odpadów palnych z różnych procesów technologicznych jest bardzo zróżnicowana.

Tabela 2. Przykładowa charakterystyka wybranych naturalnych paliw stałych

Paliwo	Drewno	Torf	Węgiel brunatny	Węgiel kamienny	Antracyt
Zawartość pierwiastka C_{daf} , % mas.	50	53-62	66-78	76-90	93-97
Zawartość części lotnych V_{daf} , % mas.	85	67-75	40-60	10-48	3-10
Wartość opałowa $Q_{G,v,ad}$ MJ/kg	18,8	20-23	25-28	30-35	33-34



1.2. Ciepło spalania i wartość opałowa

Ciepło spalania (en: **Gross calorific value**) to ilość ciepła, która wydziela się podczas całkowitego spalania paliwa stałego w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu, w przeliczeniu na jednostkę paliwa. Końcowymi produktami są: tlen, azot, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, woda w stanie płynnym i popiół-ozieźbione do temperatury pokojowej.

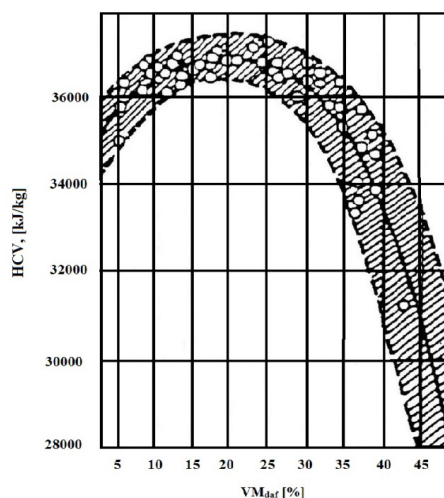
Wartość opałowa (en: **Net calorific value**) paliwa stałego to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody wydzielonej podczas spalania z paliwa i wody powstałej z wodoru zawartego w paliwie.

Przy pomiarze w kalorymetrze powstające gazy i pary pozostają w bombie. Para wodna skrapla się oddając utajone ciepło parowania. Podczas spalania węgla w paleniskach para wodna uchodzi wraz z pozostałymi gazami do atmosfery, unosząc ze sobą utajone ciepło parowania wody. Ilość ciepła otrzymanego przez spalanie węgla w palenisku jest więc mniejsza od jego ciepła spalania. Obliczając ciepło spalania ponadto wykonuje się poprawki uwzględniające dodatkowe efekty cieplne wynikające **z syntezy i rozpuszczania się utworzonych w procesie spalania kwasów siarkowego i azotowego**. Spalanie paliwa w palenisku pod normalnym ciśnieniem prowadzi do otrzymania z siarki i azotu zawartych w paliwie dwutlenku siarki (SO_2), tlenków azotu (NO_x) i wolnego azotu (N_2). W środowisku bomby kalorymetrycznej, w której panują bardziej drastyczne warunki, następuje dalsze utlenianie powstałych tlenków w wyniku czego powstają wymienione wcześniej kwasy, a to wiąże się z dodatkowymi efektami cieplnymi.

Ciepło spalania danego paliwa w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy, będące w przybliżeniu ciepłem spalania substancji organicznej paliwa, zależy przede wszystkim od **składu elementarnego** tej substancji oraz, w nieznacznym stopniu, od **rodzaju występujących wiązań chemicznych**.

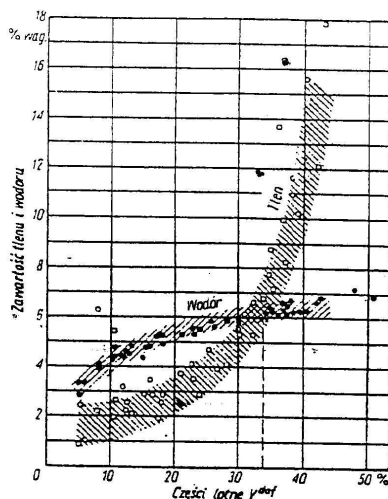
Największy udział w ciepłe spalania mają **węgiel i wodór**. Węgiel, ponieważ występuje w największej procentowej ilości, wodór gdyż charakteryzuje się największym ciepłem spalania. **Tlen** natomiast zmniejsza ciepło spalania.

W przypadku węgla kamiennych, w miarę postępującego wzrostu ich uwęglania, obserwuje się charakterystyczne zmiany składu elementarnego, co bezpośrednio wpływa na wielkość ciepła spalania. *Największe ciepło spalania* odpowiada węglom zajmującym *środkową* skalę uwęglania Rys.1.



Rys.1. Zmiany ciepła spalania w zależności od stopnia uwęglenia węgla kamiennego

Małe ciepło spalania węgla niskouwęglonych, wynika z tego, że w węglach tych, dla ustalonej wartości wodoru, zawartość pierwiastka węgla jest mniejsza w odniesieniu do pozostałych węgla (Rys.2.).



Rys. 2. Zależność zawartości tlenu i wodoru w węglach od stopnia uwęglenia

Duża jest również zawartość tlenu w tych węglach. Węgle średniouwęglone charakteryzują się zbliżoną zawartością wodoru oraz większą zawartością węgla pierwiastkowego i mniejszą tlenu w porównaniu do węgla niskouwęglonych. Taki skład pierwiastkowy przyczynia się do silnego wzrostu ciepła spalania. W wyniku dalszego uwęglania zwiększa się zawartość węgla pierwiastkowego, zawartość tlenu pozostaje prawie bez zmian,



wyraźnie zmniejsza się natomiast zawartość wodoru. W rezultacie ciepło spalania węgla wysoko uwęglonych i antracytów jest mniejsze od ciepła spalania węgla koksujących, w których zawartość tlenu jest znacznie zmniejszona, zawartość wodoru jest jeszcze wysoka a proporcjonalnie zwiększona jest zawartość węgla pierwiastkowego.

1.3. Kalorymetria

Kalorymetria zajmuje się wyznaczaniem ilości energii wydzielonej lub pobranej w postaci ciepła w procesach fizyko-chemicznych. Pomiary kalorymetryczne dotyczą określenia zmiany temperatury.

Pierwsza zasada termodynamiki stwierdza, że całkowita energia układu izolowanego jest wielkością stałą i nie zależy od przebiegających w tym układzie procesów. A zatem w normalnych warunkach nie można stworzyć czy zniszczyć energii, można natomiast przemienić jeden rodzaj energii w inny. W procesie spalania paliw energia reakcji chemicznej jest przemieniona w energię cieplną i inną reakcję chemiczną.

Z pierwszej zasady termodynamiki wynika więc, że bilans cieplny $\Delta Q=0$ można zastosować, gdy układ jest osłonięty izolacją adyabatyczną, nie wykonuje się pracy nad układem, układ nie promieniuje i jest energetycznie zamknięty. Kalorymetry to urządzenia, które spełniają powyższe warunki.

Kalorymetr

Kalorymetr to urządzenie do pomiaru ciepła spalania. Ogólnie składa się z dwóch części: wewnętrznej, którą jest najczęściej **naczynie kalorymetryczne** i zewnętrznej osłony, którą najczęściej stanowi **płaszcz wodny**.

Istnieje wiele typów kalorymetrów. Najczęściej są one dzielone na podstawie zasady ich działania. Wyróżniamy więc dwa niezależne od siebie podziały na :

-**kalorymetry adyabatyczne i nieadyabatyczne** (kalorymetr adyabatyczny - całkowita eliminacja wymiany ciepła z otoczeniem, temperatury osłony i naczynka są sobie równe, lecz zmieniają się podczas pomiaru),



-**kalometry izotermiczne i nieizotermiczne** (kalorymetr izotermiczny - temperatura podczas całego pomiaru jest stała, temperatury osłony i naczynka są stałe podczas pomiaru).

Możemy, więc mieć kalorymetr adiabatyczny izotermiczny jak i adiabatyczny nieizotermiczny. Kalometry niaadiabatyczne są zazwyczaj równocześnie nieizotermiczne. Tego typu kalometry najczęściej określane są jako kalometry **diatermiczne**.

Kalometry mogą być również podzielone ze względu na rodzaj badanych procesów czy sposobu wprowadzania substancji. Wyróżniamy tu:

- bombę kalorymetryczną**: pomiar ciepła spalania ciał stałych i cieczy,
- kalorymetr Junkersa**: pomiar ciepła spalania gazów,
- kalorymetr reakcyjny**: pomiar ciepła reakcji w roztworze.

Pojemność cieplna kalorymetru

Ciepło spalania paliwa stałego określa się w kalorymetrze diatermicznym stosując tlenową bombę kalorymetryczną. Oznaczanie efektu cieplnego powstałego w bombie kalorymetrycznej wymaga znajomości **pojemności cieplnej kalorymetru**.

Pojemność cieplna kalorymetru to ilość ciepła potrzebna do ogrzania układu kalorymetrycznego o 1°C (J/°C). Pojemność cieplną kalorymetru oznacza się spalając wzorcową substancję o znanym cieple spalania. Oznaczenie przeprowadza się w takich samych warunkach, w jakich prowadzone będą pomiary ciepła spalania paliwa.



II. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z metodyką oznaczania ciepła spalania paliwa stałego metodą spalania w bombie kalorymetrycznej oraz obliczenie wartości opałowej paliwa. Zadanie studenta polega na wykonaniu pomiaru, oznaczeniu niezbędnych poprawek a następnie wyliczeniu ciepła spalania i wartości opałowej.

W pierwszym etapie badań wyznacza się stałą kalorymetru na podstawie pomiaru ciepła spalania wzorcowej substancji (kwas benzoowy) i wyznaczeniu niezbędnych poprawek. Drugi etap obejmuje wyznaczenie ciepła spalania paliwa stałego oraz oznaczeniu niezbędnych poprawek. Ostatnim etapem ćwiczenia jest obliczenie wartości opałowej paliwa stałego.

III. Wykonanie ćwiczenia

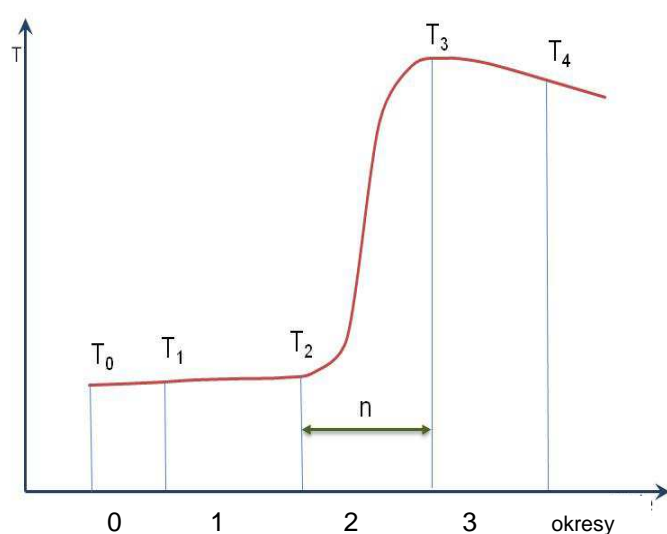
Ćwiczenie obejmuje wykonanie pomiaru stałej kalorymetru, ciepła spalania odważki paliwa stałego wraz z poprawkami na wszystkie efekty cieplne. W ramach ćwiczenia wykonana będzie również analiza techniczna. Należy ponownie zapoznać się z instrukcją do ćwiczeń: Technologia chemiczna-surowce i nośniki energii: Analiza techniczna (W1)

3.1. Zasada metody

Pomiar jest wykonany zgodnie z normą ISO 1928:2009. Zasada metody oznaczania ciepła spalania metodą kalorymetryczną polega na dokładnym zmierzeniu ilości ciepła wydzielonego podczas spalania znanej ilości paliwa w bombie kalorymetrycznej (w stałej objętości) w tlenie, pod ciśnieniem, gdy produkty spalania oziębiają się do temperatury pokojowej. Ilość wydzielonego ciepła określa się przez pomiar przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym, w którym jest zanurzona bomba kalorymetryczna. Po wprowadzeniu poprawek, uwzględniających dodatkowe efekty cieplne związane z wymianą ciepła z otoczeniem, skorygowany przyrost temperatury mnoży się przez stałą C (**pojemność cieplną układu kalorymetrycznego**). Od tak obliczonej wartości ciepła spalania odejmuje się ciepło syntezy i rozpuszczania utworzonych w procesie spalania kwasu siarkowego i azotowego, których ilość oznacza się poprzez miareczkowanie.



Pomiary kalorymetryczne składają się z trzech okresów: początkowego, głównego, końcowego (Rys.3.). Okres początkowy poprzedzony jest około 10 minutowym mieszaniem układu, który prowadzi do stabilizacji temperatury wewnątrz układu. W **okresie początkowym** trwającym 5 minut w odstępach 1 minutowych odczytuje się sześciokrotnie temperaturę układu. Na Rys 3. jest on pokazany jako okres pomiędzy T_1 a T_2 . **Okres główny** rozpoczyna się od momentu zapalenia się odważki paliwa (T_2) i trwa do momentu, gdy temperatura układu przestaje rosnać (T_3). **Okres końcowy**, następujący po okresie głównym, powinien trwać około 5 minut.



Okresy:

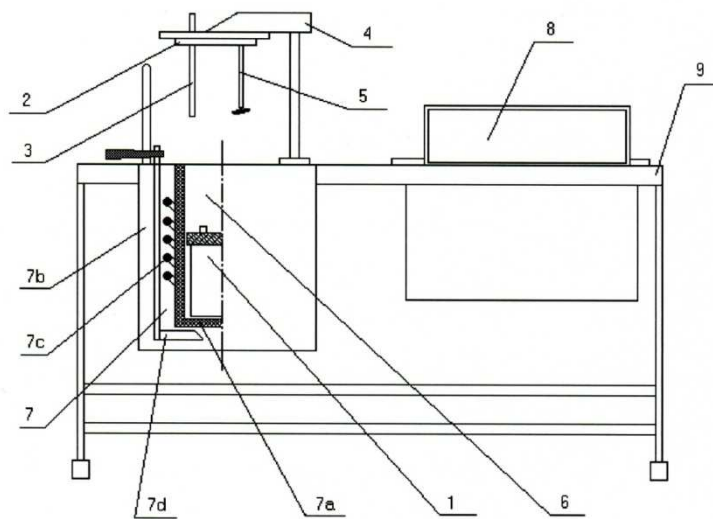
0 – uruchomienie mieszania (T_0)
stabilizacja temperatury wewnątrz bomby;
1 – **okres początkowy** – (T_1)
charakteryzuje się wymianą ciepła między naczyniem kalorymetru a płaszczem wodnym;
2 – **okres główny** rozpoczyna się z chwilą zapłonu paliwa w bombie (T_2) i kończy, gdy temperatura kalorymetru przestanie rosnać (T_3);
3 – **okres końcowy**, następuje po okresie głównym, temperatura zmienia się w nim na skutek wymiany ciepła osłony (T_4)

Rys. 3. Zmiany temperatury w procesie spalania w bombie kalorymetrycznej

3.2. Aparatura

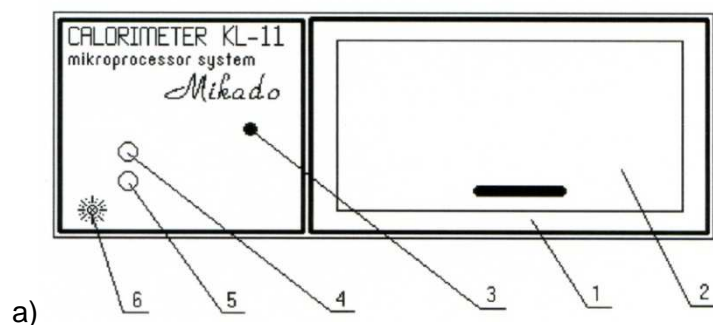
3.2.1. Kalorymetr

Kalorymetr służy do oznaczania ciepła spalania paliw stałych. Schemat kalorymetru pokazano na Rys. 4, a na Rys. 5 pokazano panel kontrolny kalorymetru. Układ kalorymetryczny do oznaczania ciepła spalania składa się zazwyczaj z naczynia kalorymetrycznego, płaszcza wodnego, bomby kalorymetrycznej oraz mieszadła i termometru.

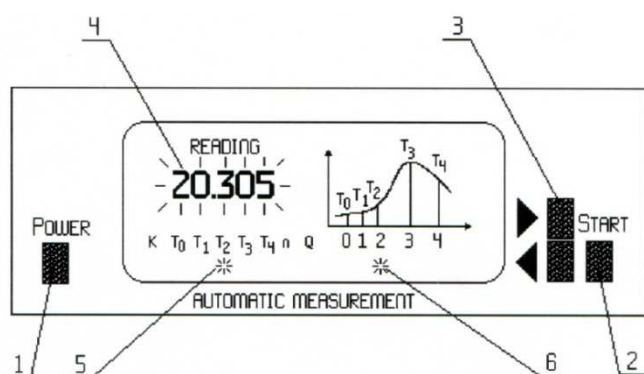


1. Bomba kalorymetryczna
2. Przykrywa kalorymetru
3. Czujnik temperatury
4. Uchwyt przykrywy z przyłączonym silnikiem od mieszadła
5. Mieszadło
6. Naczynie kalorymetryczne
7. Płaszcz wodny składający się z:
 - a. Ściany wewnętrznej
 - b. Ściany zewnętrznej
 - c. Zwój
 - d. Mieszadło ręczne
8. Panel kontrolny
9. Stół z gniazdkiem wtykowym i czujnikiem temperatury.

Rys. 4. Kalorymetr KL-11 Mikado



a)



b)

Panel kontrolny:

1. Czoło panelu
2. Podnoszony panel z wyświetlaczami
3. Wyjście na czujnik temperatury
4. Włącznik miesządła
5. Włącznik zapłonu
6. LED - czujnik stanu włączenia aparatu

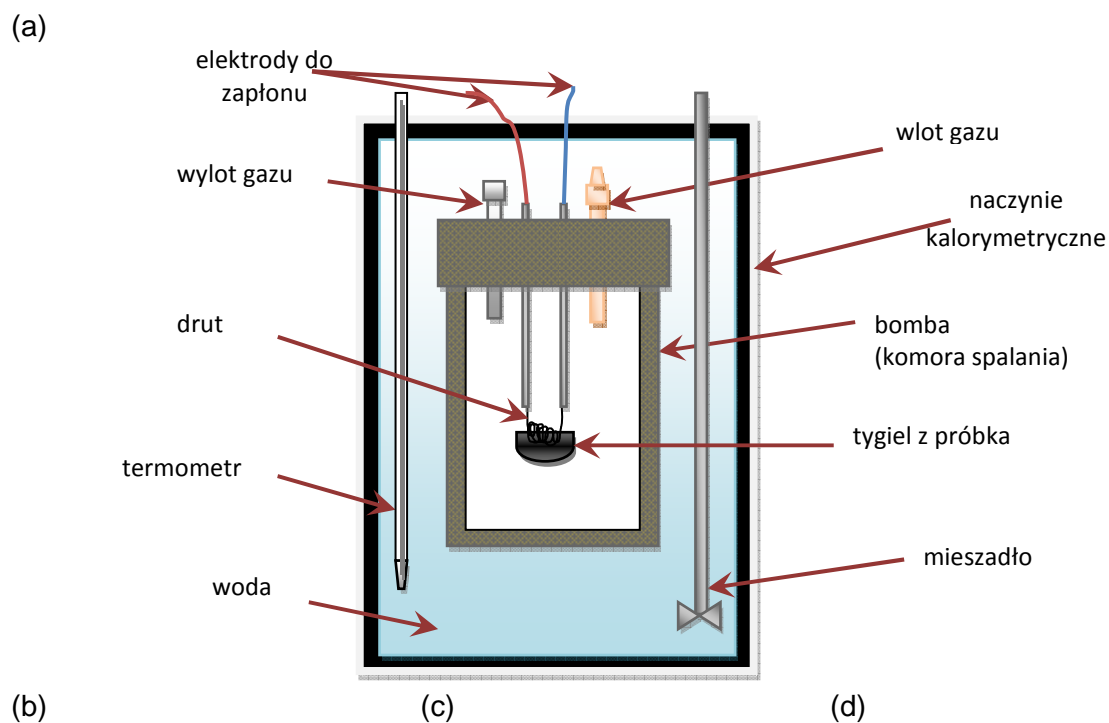
Panel kontrolny (wyświetlacz):

1. Włącznik kalorymetru (POWER)
2. Przycisk START - automatycznie rozpoczęcie pomiaru ciepła spalania
3. Przyciski służące do przełączania informacji wyświetlanych na wyświetlaczu (4)
4. Wyświetlacz pokazujący wybraną (5) wartość pomiaru
5. LED - podświetlenie wskazujące aktualnie wyświetlaną (4) wartość pomiaru
6. LED - wyświetlacz ukazujący aktualny okres (punkt) pomiaru

Rys. 5. Panel kontrolny kalorymetru

3.2.2. Bomba kalorymetryczna

Bomba kalorymetryczna stanowi cylindryczne grubościenne naczynie wysokociśnieniowe wykonane ze stali kwasoodpornej. Schemat bomby przedstawiono na Rys. 6 a, a na Rys. 6. b-c przedstawiono zdjęcia bomby stosowanej na zajęciach. W głowicy bomby znajdują się dwie elektrody, izolowana i nieizolowana oraz dwa zawory do doprowadzania tlenu i odprowadzania spalin.



Rys. 6. Schemat bomby kalorymetrycznej (a) głowica bomby (b), głowica bomby umieszczona w korpusie (c) układ do napełniania bomby tlenem (d)



3.3. Odczynniki

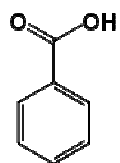
Tlen

Tlen bezwodny, niezawierający wodoru i substancji palnych, o 99,5 % (V/V) czystości, sprężony tak, aby napełnić bombę do ciśnienia 3 MPa.

Drut

Drut niklowo-chromowy o średnicy 0,16-0,20 mm do zapalenia odważki paliwa.

Kwas benzoesowy ($C_7H_6O_2$)



Zalecany związek do oznaczenia ciepła spalania metodą spalania w bombie tlenowej jest kwas benzoesowy. Przed wykonaniem pomiaru pojemności kalorymetru związek powinien być przez 72 godz. osuszony w eksykatorze.

Wodorotlenek barowy, roztwór 0,05M (0,1N) – $Ba(OH)_2$

Wodorotlenek barowy stosowany jest do oznaczania zawartości kwasu siarkowego (VI) i azotowego (V).

Węglan sodowy, roztwór 0,05M (0,1N) – Na_2CO_3

Węglan sodowy stosowany jest do oznaczania kwasu siarkowego (VI) i azotowego (V).

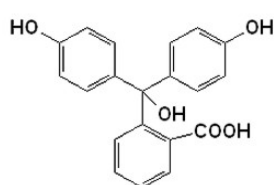
Kwas solny, roztwór 0,1M (0,1N) solution – HCl

Kwas solny stosowany jest do oznaczania kwasu siarkowego (VI) i azotowego (V).

Wodorotlenek potasowy, roztwór 0,1M (0,1N) - KOH

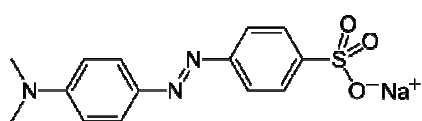
Wodorotlenek potasu stosowany jest do miareczkowania kwasu azotowego utworzonego w procesie spalania paliwa stałego.

Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 10 g/dm³



Fenoloftaleina jest stosowana jako wskaźnik kwasowo-zasadowy przy miareczkowaniu.

Oranż metylowy, roztwór alkoholowy 1 g/dm³



Oranż metylowy jest stosowany jako wskaźnik kwasowo-zasadowy przy miareczkowaniu.



3.4. Pojemność cieplna kalorymetru

Pojemność cieplna kalorymetru (C), wyrażona w J/°C, jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania układu kalorymetrycznego o 1°C.

Pojemność cieplną oznacza się spalając substancję wzorcową (kwas benzoesowy), o znanym cieple spalania. Oznaczenie przeprowadza się w tym samym układzie kalorymetrycznym i w takich samych warunkach, w jakich wykonywane będą oznaczenia ciepła spalania paliwa.

3.4.1. Obliczanie stałej kalorymetru

Stałą kalorymetru oblicza się według wzoru przedstawionego poniżej:

$$C = \frac{Q_{BA} \times m_{BA} + c_1 + c_N}{D_t + k} \quad (2)$$

gdzie:

Ciepło spalania kwasu benzoesowego

$$Q_{BA} = 26477 \text{ J/g}$$

Poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem, °C

$$k = 0,5 \times (d_H + d_k) + (n - 1) \times d_K$$

gdzie:

n – liczba odczytów w głównym okresie pomiarowym,

d_H – średni przyrost temperatury na 1 min w okresie początkowym $(\frac{T_2 - T_1}{5})$, °C;

d_K – średni przyrost temperatury na 1 min w okresie końcowym, $(\frac{T_4 - T_3}{5})$, °C;

Poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu, J

$$c_1 = (m_{w1} - m_{w2}) \times q_w$$

gdzie:



q_w – ciepło spalania drutu, J/g

Poprawka na tworzenie się HNO_3 , J

$$c_{N=V_{\text{NaOH}}} \times 6,0$$

Ogólny przyrost temperatury okresu głównego, °C

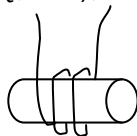
$$D_t = T_3 - T_2$$

3.5. Oznaczanie ciepła spalania

Proces oznaczania ciepła spalania jest czynnością wielozadaniową stąd należy szczególnie *uważnie zapisywać* wszystkie masy i objętości stosowanych odczynników jak również temperatury poszczególnych okresów.

Proszę uważnie przeczytać i postępować zgodnie z instrukcją

- Otrzymałą próbkę analityczną dokładnie wymieszać a następnie odważyć około $0,8 \div 1,5$ g $\pm 0,1$ mg próbki i umieścić luźno w kwarcowym tyglu (zapisać masę próbki).
- Umieścić tygiel w uchwycie elektrody.
- Zważyć 10-12 cm drutu (zanotować masę, m_{w1}), w środkowej części drutu wykonać trzy zwoje i zanurzyć je w węglu.



- Końce drutu przymocować do elektrod. Upewnić się, że wszystko jest dobrze połączone.
- Nalać do bomby 5 cm^3 wody destylowanej.
- Głowicę bomby z próbką połączyć szczelnie z korpusem, zakręcić nakrętkę. Pamiętać o zamknięciu zaworu.
- Napełnić bombę tlenem (**Uwaga**: tlen pod ciśnieniem jest bardzo niebezpieczny, bomba powinna być napełniona przez prowadzącego lub technika).
- Ochłodzić naczynie kalorymetryczne tak, aby temperatura wody w naczyniu była o $0,5$ - $1,5^\circ\text{C}$ niższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetru.
- Osuszyć i zważyć naczynie kalorymetryczne z wodą. Masa naczynia z wodą powinna być stała (podaje prowadzący) z dokładnością nie mniejszą niż $\pm 0,5$ g. Jeżeli masa jest niewłaściwa należy ją skorygować dodając lub odejmując wodę.



- j) Umieścić naczynie kalorymetryczne w płaszczu, a następnie umieścić w naczyniu bombę. Elektrody bomby połączyć z przewodami elektrycznymi. Zamknąć przykrywą kalorymetru.
- k) Włączyć przycisk POWER. Odczekać 5-10 minut w celu stabilizacji warunków pomiaru.
- l) Rozpocząć automatyczny pomiar włączając przycisk START.
- m) Odczekać do momentu zakończenia pomiaru. Spisać parametry pomiaru przedstawione na wyświetlaczu (Rys. 5.b pkt.4 i 5).
- n) Wyłączyć kalorymetr wciskając przycisk POWER. Po zakończeniu pomiaru należy:
 - Zdjąć przykrywą kalorymetru i rozłączyć elektrody.
 - Wyjąć bombę z naczynia.
 - Ostrożnie otworzyć zawór wylotowy gazu, pozostawić do całkowitego opróżnienia bomby z gazów.
 - Otworzyć bombę, sprawdzić czy nastąpiło całkowite spalanie próbki, zważy pozostały drut (m_{w2}).
 - przemyć ostrożnie wnętrze bomby wody destylowanej

3.5.1. Obliczanie ciepła spalania (Q_{Gr})

$$Q_{Gr,v,ad} = \frac{C \times (D_t - k) \times \left(1 - \frac{f}{m}\right)}{m} - c_j \quad (3)$$

gdzie:

$Q_{Gr,v,ad}$ – ciepło spalania paliwa stałego w stanie analitycznym, J/g

C – stała kalorymetru, J/°C

D_t – ogólny przyrost temperatury okresu głównego, °C

k – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem, °C

c_j – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J

m – masa próbki paliwa stałego, g

f – współczynnik: dla węgla = 0,0015.

Poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem

$$k = 0,5 \times (d_H + d_K) + (n - 1) \times d_K$$

gdzie:



n – liczba odczytów w głównym okresie pomiarowym,

d_H – średni przyrost temperatury na 1 min w okresie początkowym, °C;

d_K – średni przyrost temperatury na 1 min w okresie końcowym, °C;

Suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J/g

$$c_j = \frac{c_1}{m} + c_s$$

Poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu, J

$$c_1 = (m_{w1} - m_{w2}) \times q_w,$$

m_{w1} - masa drutu przed pomiarem, g .

m_{w2} - masa drutu po pomiarze, g .

q_w = Ciepło spalania drutu, 6740,7 J/g

Poprawka na ciepło wydzielone podczas powstawania H_2SO_4 , J

$$c_s = 94,6 \times S_t^a$$

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

Ogólny przyrost temperatury okresu głównego, °C

$$D_t = T_3 - T_2$$

Przykład obliczeń

Ciepło spalania paliwa stałego

Stała kalorymetru $C=13293 \text{ J/}^\circ\text{C}$

Masa odważki paliwa $m=0,9987 \text{ g}$

Ciepło spalania drutu $q_w=6740,7 \text{ J/g}$

Masa drutu przed pomiarem $m_{w1}=0,0143 \text{ g}$

Masa drutu po pomiarze $m_{w2}=0,0025 \text{ g}$



Zawartość siarki całkowitej w próbie analitycznej $S_t^a = 0,50 \%$

Liczba odczytów w głównym okresie pomiarowym $n=5$

Temperatury poszczególnych okresów [°C]: $T_1=24,217$; $T_2=24,225$; $T_3=25,954$; $T_4=25,950$

Obliczenia

Poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem

$$k = 0,5 \times \left(\frac{24,225 - 24,217}{5} + \frac{25,950 - 25,954}{5} \right) + (5 - 1) \times \left(\frac{25,950 - 25,954}{5} \right) = -0,002^\circ C$$

Poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu

$$c_1 = (0,0143 - 0,0025) \times 6740,7 = 79,54 J$$

Poprawka na ciepło wydzielone podczas powstawania H_2SO_4 , J/g

$$c_s = 94,6 \times S_t^a = 94,6 \times 0,5 = 47,3 \frac{J}{g}$$

Suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J/g

$$c_j = \frac{c_1}{m} + c_s = \frac{79,54}{0,9987} + 47,3 = 126,9 \frac{J}{g}$$

Ogólny przyrost temperatury okresu głównego, °C

$$D_t = 25,954 - 24,225 = 1,729^\circ C$$

Ciepło spalania próbki, J/g

$$Q_{Gr} = \frac{13412 \times (1,729 + 0,002) \times \left(1 - \frac{0,0015}{0,9987} \right)}{0,9987} - 126,9 = 23085 J/g$$



3.5.2. Obliczenie wartości opałowej próbki (Q_{Net})

Wartość opałowa paliwa jest to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody, obliczane na podstawie wzoru przedstawionego poniżej:

$$Q_{Net,v,ad} = Q_{Gr,v,ad} - 24,42 \times (M_{ad} + 8,94 \times H_{ad}) \quad (4)$$

gdzie:

$Q_{Net,v,ad}$	-	Wartość opałowa, J/g
$Q_{Gr,v,ad}$	-	Ciepło spalania, J/g
24,42	-	Ciepło parowania wody w temperaturze 25°C odpowiadające 1 % wody w paliwie, J/g
8,94	-	Współczynnik przeliczenia zawartości wodoru na wodę
H_{ad}	-	Zawartość wodoru w próbce (stan powietrzno-suchy), %(mas.)
M_{ad}	-	Zawartość wilgoci w próbce w stanie powietrzno-suchym, %(mas.)

Przybliżoną zawartość wodoru można obliczyć ze wzoru (5) przypadku węgla kamiennych i wzoru (6) w przypadku węgla brunatnego:

$$H_{ad} = \frac{100 - M_{ad} - A_{ad}}{18,5} \quad (5)$$

$$H_{ad} = \frac{100 - M_{ad} - A_{ad}}{18,0} \quad (6)$$

IV. Bibliografia

ISO 1928:2007, Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value.

ISO 1170:2008, Coal and Coke – Calculation of analyses to different bases.

Van Krevelen D.W., Coal, Typology - Physics - Chemistry – Constitution, Elsevier, Amsterdam 1993.

J.G. Speight, Handbook of Coal Analysis, Wiley, New Jersey 2005.

Analytical methods for coal and coal products, ed. C. Karr Jr., Vol. I, Academic Press, London 1978.

**Ciepło spalania (Q_{Gr})**

Dane doświadczalne

	Symbol	Pomiar 1	Pomiar 2
Stała kalorymetru, $J/^\circ C$	$C=$		
Masa próbki, g	$m=$		
Ciepło spalania drutu, J/g	$q_w=$	6740,7 J/g	
Masa drutu przed pomiarem, g	$m_{w1}=$		
Masa drutu po pomiarze, g	$m_{w2}=$		
Liczba odczytów okresu głównego	$n=$		
Temperatury okresów [$^\circ C$]:	$T_1=$		
	$T_2=$		
	$T_3=$		
	$T_4=$		

Obliczenia

	Symbol	Pomiar 1	Pomiar 2
Poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem, $^\circ C$	$k=$		
Poprawka na ciepło wydzielone, podczas spalania drutu, J	$c_1=$		
Poprawka na ciepło wydzielone podczas powstawania H_2SO_4 , J	$c_S=$		
Suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J/g	$c_j=$		
Ogólny przyrost temperatury, $^\circ C$	$D_t=$		
Ciepło spalania, J/g	$Q_{Gr,v,ad}=$		
<i>Średnie ciepło spalania</i>	$Q_{Gr,v,ad} =$		

**Wartość opałowa (Q_{Net})**

Dane doświadczalne

Ciepło spalania (średnia) , kJ/kg	$Q_{Gr,v,ad} =$	
Zawartość wilgoci, % (<i>mas.</i>)	$M_{ad} =$	
Zawartość wodoru, % (<i>mas.</i>)	$H_{ad} =$	
Popiół , % (<i>mas.</i>)	$A_{ad} =$	
Ciepło parowania wody, J/g		22.42

Obliczenia

<i>Wartość opałowa</i>	$Q_{Net, v, ad} =$	
------------------------	--------------------	--

Wnioski