



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

**LABORATORIUM ODNAWIALNYCH ŹRÓDEŁ ENERGII  
Katedra Aparatury i Maszynoznawstwa Chemicznego  
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej**

## **INSTRUKCJA LABORATORYJNA NR 5-BK**

# **WYZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA PALIW STAŁYCH ZA POMOCĄ KALORYMETRU**



**Cel ćwiczenia:**

celem ćwiczenia jest wyznaczenie ciepła spalania badanego paliwa stałego.

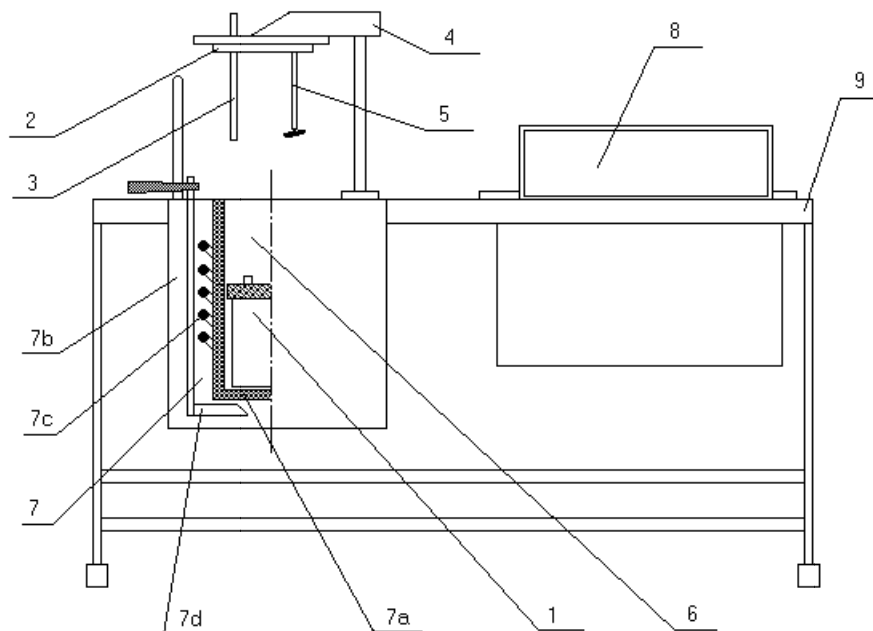
Kalorymetr przeznaczony jest do pomiaru ciepła spalania paliw stałych takich jak:

- torf,
- węgiel brunatny,
- węgiel kamienny,
- brykiety węgla brunatnego,
- brykiety węgla kamiennego,
- koks,
- półkoks,
- nie wybuchowe palne substancje organiczne.

Metoda pomiaru jest zgodna z wymogami Polskiej Normy.

Pomiar polega na całkowitym spalaniu próbki paliwa w atmosferze tlenu pod ciśnieniem w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i na pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Między naczyniem kalorymetrycznym a termostatem zachodzi wymiana ciepła poprzez promieniowanie, przewodzenie i konwekcję. Wymianę tę uwzględnia się w obliczeniach w postaci tzw. poprawki na przekazywanie ciepła.

### Budowa kalorymetru



Rys. 1

- 1 bomba kalorymetryczna
- 2 pokrywa kalorymetru
- 3 czujnik temperatury
- 4 uchwyt pokrywy z napędem mieszadła mechanicznego
- 5 mieszadło mechaniczne
- 6 naczynie kalorymetryczne
- 7 płaszcz kalorymetru składający się z:
  - 7a ścianki wewnętrznej
  - 7b ścianki zewnętrznej
  - 7c węzownicy
  - 7d mieszadła ręcznego
- 8 pulpit sterujący kalorymetru
- 9 stół kalorymetru z płytą czołową zawierającą gniazda przyłączeniowe i wyjście czujnika temperatury

Głównym elementem kalorymetru pozwalającym na bezpieczne spalanie próbek paliw jest specjalistyczne naczynie wykonane ze stali kwasoodpornej nazywane **bombą kalorymetryczną** (rys.1 poz.1). Zamknięcie bomby następuje za pomocą pierścieniowej zakrętki samouszczelniającej i realizowane jest bez użycia klucza.

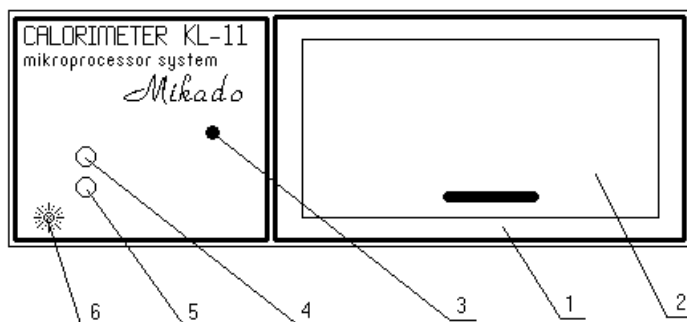
Jej samouszczelnienie następuje pod wpływem ciśnienia wewnętrznego. W głowicy bomby znajdują się dwa samoczynne zawory zwrotne: wlotowy i wylotowy oraz elektroda. Zawór wylotowy zwalnia się przez wykręcenie regulatora, umieszczonego w jego części górnej.

**Naczynie kalorymetryczne** (rys.1 poz.6) jest umieszczone w **plaszczu kalorymetru - termostacie wodnym** (rys.1 poz.7) na izolującej podstawie. Zadaniem termostatu jest odizolowanie pomiaru od zewnętrznych wpływów cieplnych otoczenia. W jego przestrzeni znajduje się **wężownica** (rys.1 poz.7c) służąca do regulacji temperatury wody poprzez wprowadzanie do niej medium chłodzącego lub ogrzewającego (również najlepiej wody). Obok wężownicy znajduje się **mieszadło ręczne** (rys.1 poz.7d) służące do wyrównania temperatury wody w plaszczu. W czasie dokonywania pomiaru wnętrze termostatu musi być zamknięte **pokrywą** (rys.1 poz.2).

**Mieszadło mechaniczne** - ze śmigłem (rys.1 poz.5) jest napędzane silnikiem elektrycznym i służy do mieszania wody w naczyniu kalorymetrycznym. Obroty tego silnika ustawione są przez producenta. Pomiar przyrostu temperatury dokonywany jest za pomocą specjalistycznego i precyzyjnego czujnika (rys.1 poz.3), umieszczonego w naczyniu kalorymetrycznym.

Najistotniejszymi elementami widocznymi na **płytcie czołowej**, zaznaczonymi na rys.2 są:

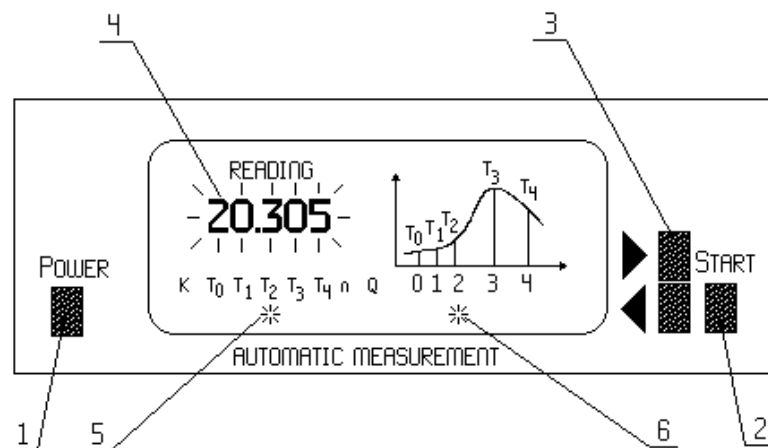
- 1 - płyta czołowa z wpisaną nazwą przyrządu
- 2 - pulpit sterujący (podnoszony)
- 3 - wprowadzenie przewodu czujnika temperatury
- 4 - gniazdo przyłączeniowe przewodu do sterowania pracą mieszadła mechanicznego
- 5 - gniazdo przyłączeniowe przewodu do inicjacji zapłonu (spalenia próbki)
- 6 - dioda sygnalizująca świeceniem włączenie zasilania kalorymetru – przyciskiem z opisem POWER (rys.3 poz.1)



Rys. 2

**Pulpit sterujący**, w swej przedniej części (widocznej po jego podniesieniu) zawiera następujące charakterystyczne elementy (rys.3):

- 1 - przycisk (wyłącznik) zasilania - POWER
- 2 - przycisk START rozpoczynający automatyczny cykl pracy kalorymetru
- 3- dwa przyciski przełączające wyświetlaną informację na wyświetlaczu cyfrowym
- 4 - wyświetlacz cyfrowy pozwalający m.in. odczytać parametry pracy i obliczoną wartość ciepła spalania
- 5 - rząd ośmiu diod odpowiadający aktualnie wyświetlanej informacji na wyświetlaczu
- 6 - rząd pięciu diod informujących o aktualnie realizowanym cyklu.



Rys. 3

Wskaźniki optyczne umieszczone w pulpicie dają kompletną informację o stanie pracy kalorymetru.

Pod oznaczeniami:

- T** - aktualna temperatura
- K** - stała kalorymetru
- T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>** - temperatury charakterystyczne cykli pomiarowych
- n** - czas trwania cyklu nr 2 (głównego)

umieszczone są w jednym rzędzie diody sygnalizujące rodzaj aktualnej informacji przedstawionej na wyświetlaczu.

Przejsie do odczytu kolejnych informacji realizujemy przyciskami z narysowaną obok strzałką w lewo lub w prawo (rys.3 poz.3).

O aktualnym stanie pracy kalorymetru informują diody umieszczone pod oznaczeniami kolejnych cykli (0, 1, 2, 3, 4).

Po maksymalnym podniesieniu (odchyleniu) pulpitu uzyskujemy dostęp do przełącznika **Joule/caloria**.

### Charakterystyka techniczna kalorymetru

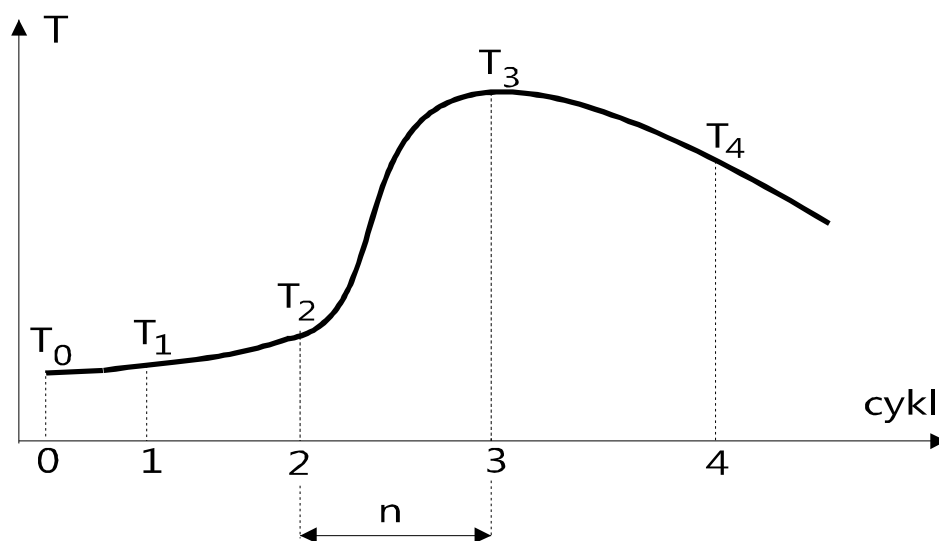
ciśnienie próbne bomby kalorymetrycznej	19,62 MPa (200atm)
pojemność bomby kalorymetrycznej	0,35 dm <sup>3</sup> (350ml)
pojemność naczynia kalorymetrycznego	4,4 dm <sup>3</sup> (4,4 l)
pojemność płaszcza kalorymetrycznego	15,5 dm <sup>3</sup> (15,5 l)
napięcie zasilania sieci	230V ±10%
wymiary całego przyrządu w mm	ok.1100x600x750
masa całego kalorymetru bez wody	ok. 75 kg
dokładność cyfrowego odczytu temperatury	0,001 K (°C)
parametry drutu oporowego przeznaczzonego do spalania próbki:	
średnica	≤ 0,2 mm
długość	100 mm
masa	< 10 mg
własne ciepło spalania	ok. 6698,9 kJ/kg

TABELA 1. Wartości ciepła spalania kwasu benzoesowego w różnych temperaturach

Temperatura [K]	Ciepło spalania [J/g]
273	26 469
288	26 456
289	26 455
290	26 454
291	26 453
293	26 451

### Wykonywanie pomiaru

Proces pomiarowy przebiega wg następującego wykresu:



Ciepło wydzielone podczas spalania próbki paliwa oblicza się w następujący sposób:

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k)$$

gdzie:

K - stała kalorymetru

$T_1, T_2, T_3, T_4$  - temperatury charakterystyczne bilansu

k - poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem

$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot (T_4 - T_3)] + 0,2 \cdot (n-1) \cdot (T_4 - T_3)$$

gdzie:

n - liczba minut pomiędzy 2, a 3 cyklem

$T_1, T_2, T_3, T_4$  - temperatury charakterystyczne bilansu

Stałą kalorymetryczną wyznacza się metodą pomiarów porównawczych. Metoda polega na bezpośrednim porównaniu ciepła spalania substancji badanej z ciepłem spalania substancji wzorcowej. Oba wyniki muszą pochodzić z pomiarów wykonanych w identycznych warunkach.

Podstawowym wzorcem termochemicznym, zatwierdzonym przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), jest **kwasy benzoowy**  $C_7H_6O_2$ .

### Kolejność wykonywanych czynności zasadniczych

(cykl pomiarowy wykonujemy dwukrotnie: spalając próbkę paliwa wzorcowego i próbkę paliwa badanego)

1. Ustawić przełącznik Joule/caloria w odpowiednią pozycję.
2. Przygotować i **zważyć** pastylkę badanego paliwa (ok. 1g).

Przygotowaną przy użyciu specjalnej praski pastylkę paliwa z zaprasowanym w niej drutem oporowym należy umieścić w tygielku, a końce drutu oporowego - zamocować na elektrodach. W tym celu należy podnieść tulejki zaciskowe, wsunąć końcówki drutu w nacięcia elektrod i nasunąć z powrotem zaciski. Elektrody powinny być wyczyszczone. Złe przyleganie drutu oporowego do elektrod może spowodować tworzenie łuku elektrycznego zniekształcającego w sposób bardzo istotny wynik pomiaru.

3. Przygotować bombę do pomiaru.

Do korpusu bomby należy wlać za pomocą pipety  $0,002 \div 0,005 \text{ dm}^3$  ( $2 \div 5 \text{ cm}^3$ ) wody destylowanej.

W ostatnim momencie przed wykonaniem pomiaru należy napęlić bombę tlenem do ciśnienia:  $2,0 \text{ MPa} \pm 0,2 \text{ MPa}$  ( $20 \pm 2 \text{ kG/cm}^2$ ).

W tym celu należy:

- Przenieść ostrożnie bombę w pozycji pionowej w pobliże stanowiska do butli z tlenem.
  - Wykręcić z zaworu wlotowego bomby specjalny wkręt.
  - Do zwolnionego zaworu wlotowego wkręcić wolny koniec rurki łącznikowej.
  - Otworzyć zawór wylotowy bomby przez wykręcenie regulatora zaworu wykonując jeden obrót zgodnie z ruchem wskazówek zegara.
  - Uregulować, po otwarciu zaworu butli z tlenem, reduktor na butli tlenowej na wartość wyjściowego ciśnienia równego  $2,0 \text{ MPa}$  ( $20 \text{ atm}$ ).
  - Otworzyć zawór wylotowy reduktora, a następnie zamknąć zawór wylotowy bomby przez wykręcenie regulatora zaworu w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara i do oporu. Czas między otwarciem zaworu wylotowego reduktora a zamknięciem zaworu wylotowego bomby jest przeznaczony na wyparcie powietrza znajdującego się w bombie kalorymetrycznej przez tlen.
  - Po uzyskaniu wymaganego ciśnienia w bombie kalorymetrycznej zamknąć dopływ tlenu do bomby przez zakręcenie zaworu wylotowego reduktora a następnie zaworu na butli.
  - Odłączyć rurkę łącznikową od bomby kalorymetrycznej przez wykręcenie docisku kapilary z zaworu wlotowego bomby, a na to miejsce wkręcić specjalny wkręt zaworu.
  - Bombę przenieść ostrożnie w pozycji pionowej do kalorymetru i wstawić do naczynia kalorymetrycznego z przygotowaną wodą, trzymając przy wykonywaniu tej czynności bombę za wystające zawory.
4. Wprowadzić bombę kalorymetryczną do naczynia kalorymetrycznego, a następnie nałożyć na elektrody końcówki przewodów od zapłonu.
  5. Zamknąć kalorymetr pokrywą, którą należy przesunąć na wysięgniku, a następnie opuścić w dół.
  6. Jeśli przewody na płycie czołowej są rozłączone, to należy je podłączyć.
  7. Włączyć zasilanie kalorymetru przyciskiem POWER (rys.3 poz.1), umieszczonym w pulpicie.

8. Dla ustabilizowania temperaturowych warunków pracy należy odczekać 15 minut przed załączeniem cyklu pomiarowego.
9. Uruchomić automatyczny pomiar przyciskiem START (Rys.3 poz.2).  
Automatycznie wykonywane są kolejne operacje:
  - 1) włącza mieszadło mechaniczne;
  - 2) dioda przy cyklu oznaczonym numerem 0 zaświeci się;
  - 3) po ok. 1 minucie następuje przejście do cyklu nr 1 (sygnalizacja odpowiadającą cyklowi diodą);
  - 4) po 5 minutach zaświeci się dioda oznaczająca rozpoczęcie cyklu nr 2. Nastąpi zapłon próbki paliwa i zostanie osiągnięta temperatura maksymalna  $T_3$ ;
  - 5) po rejestracji temperatury maksymalnej  $T_3$  i czasu  $n$  minut zaświeci się dioda rozpoczęcia cyklu nr 3
  - 6) po 5 minutach zaświeci się dioda zakończenia pracy. Nastąpi rejestracja temperatury  $T_4$  i samoczynne wyłączenie mieszadła mechanicznego.
10. Wyłączyć zasilanie kalorymetru przyciskiem POWER (Rys.3 poz.1).
11. Czynności końcowe.

*Uwaga: Przedwczesne zakończenie pracy jest sygnałem wystąpienia błędu wykonanej operacji. Przyczyna błędu pokazywana jest na wyświetlaczu, ale w tym celu należy odczytać wszystkie możliwe parametry poszukując komunikatu: Error. Wykaz błędów znajduje się na końcu instrukcji.*

Po dokonaniu pomiaru należy podnieść pokrywę zamykającą naczynie kalorymetryczne, odłączyć przewody z elektrod bomby, a następnie wyjąć bombę z naczynia trzymając ją początkowo za zawory a po zupełnym wynurzeniu z kalorymetru za korpus. Bombę osusza się ściereczką i wypuszcza gazy spalinowe otwierając zawór wylotowy przez wkręcenie regulatora zaworu wylotowego, zgodnie z ruchem wskazówek zegara aż do oporu. Następnie bombę ustawia się na podstawce (rys.5 poz.2), odkręcając zakrętkę samouszczelniającą i zdejmując ją. Potem ściąga się głowicę bomby i ustawia na statywie (rys.5 poz.1). Kolejną czynnością jest sprawdzenie czy zarówno w tyglu jak i w bombie nastąpiło całkowite spalanie paliwa. Jeżeli widoczne są nie spalone cząstki próbki, to czynność oznaczania należy powtórzyć. Tygiel wyjmuje się z obsady tygla w głowicy bomby.

### Metodyka obliczeń

Na ilość ciepła  $Q$  wydzielonego podczas spalania składa się:

A - ciepło spalania badanej substancji,

B - ciepło spalania lub powstawania innych substancji, np.: spalania drucika, powstawanie kwasu azotowego, itp.

Jeżeli w ćwiczeniu pominie się stosunkowo niewielką wartość ciepła wymienionego w pkt.B, wówczas wydzielone podczas spalania próbki paliwa o masie  $m$  ciepło:

$$Q = m \cdot Q_s = K \cdot (T_3 - T_2 - k),$$

gdzie:  $Q_s$ - ciepło spalania [J/g], można porównać z ciepłem wydzielonym podczas spalania próbki paliwa wzorcowego.

Wówczas otrzymuje się:

$$Q_2 = \frac{m_1 Q_1 (T_{3_2} - T_{2_2} - k_2)}{m_2 (T_{3_1} - T_{2_1} - k_1)},$$

gdzie:

$Q_1$  i  $Q_2$  – wartości ciepła spalania substancji wzorcowej i substancji badanej w [J/g],

$m_1$  i  $m_2$  - masy substancji wzorcowej i substancji badanej w [g],

$T_2, T_3$ - temperatury charakterystyczne obu cykli pomiarowych

$k_1, k_2$  - poprawki na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem w obu cyklach.

**Na podstawie wykonanych obliczeń należy określić rodzaj spalanego paliwa.**

### Wykaz sygnalizowanych błędów

**Err 1** - przekroczony zakres temperatury.

**Err 2**- przekroczony (powyżej 35 minut) lub zbyt krótki (poniżej 1 minuty) czas osiągnięcia temperatury maksymalnej  $T_3$ . Należy powtórzyć badanie.

**Err 3** - brak zapłonu. Sprawdzić poprawność założenia drutu i badanie powtórzyć.

**Err 4** - błąd układowy. Należy na krótką chwilę wyłączyć zasilanie. Jeżeli po włączeniu zasilania błąd wystąpi ponownie należy skontaktować się z serwisem.

**Err 5** - błąd wpisania stałej kalorymetru. Należy wyłączyć zasilanie kalorymetru i zainicjować stan ustawiania stałej kalorymetru K. Wpisać poprawną wartość. Gdy błąd powtórzy się należy skontaktować się z serwisem.

### Wyposażenie uzupełniające

1) praska

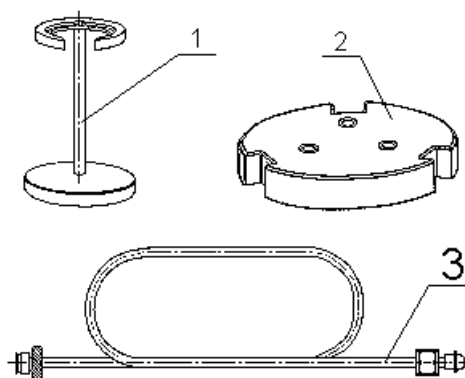
2) statyw (rys.4 poz.1)

3) podstawka do bomby kalorymetrycznej (klucz) (rys.4 poz.2)

4) urządzenie do napełniania bomby kalorymetrycznej tlenem składające się z:

- reduktora

- rurki łącznikowej (rys.4 poz.3)



Rys. 4

Statyw - służy do podtrzymania głowicy bomby kalorymetrycznej podczas manipulacji związanych z zawieszeniem tygielka z próbką i umocowaniem drucika zapłonowego do elektrod.

Podstawka - po przytwierdzeniu jej do stałej powierzchni służy do ustawiania, zakręcania i odkręcania bomby.

Rurka łącznikowa - służy do połączenia reduktora z bombą kalorymetryczną w czasie napełniania bomby tlenem.