

**KATEDRA SYSTEMÓW ENERGETYCZNYCH  
i  
URZĄDZEŃ OCHRONY ŚRODOWISKA**

**Maszyny i Urządzenia Energetyczne**

**LABORATORIUM**

**Wyznaczanie ciepła spalania paliwa stałego**

Opracował:  
dr inż. Jerzy Wojciechowski

**AGH**

**WIMiR  
KRAKÓW**

**KSEiUOŚ**

## Wyznaczanie ciepła spalania paliwa stałego

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą wyznaczania ciepła spalania paliw stałych przez spalenie próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej i bilans cieplny układu kalorymetrycznego. Wyznaczenie ciepła spalania paliwa stałego – kwasu benzooesowego  $C_7H_6O_2$ .

### 1. Wprowadzenie

Paliwa pod względem energetycznym są charakteryzowane za pomocą dwóch parametrów: ciepła spalania  $Q_s$  i wartości opałowej  $Q_j$ . W praktyce inżynierskiej, przy obliczeniach ilości uzyskanej energii w procesie spalania paliwa czy określenia zapotrzebowania na ilość paliw, posługujemy się wartością opałową  $Q_j$ . Ciepło spalania  $Q_s$  jest wielkością, którą wyznacza się w pomiarach laboratoryjnych i na jej podstawie, wykorzystując informację o składzie paliwa i zawartości wilgoci, oblicza się wartość opałową  $Q_j$ .

**Ciepło spalania  $Q_s$**  jest to ilość energii w postaci ciepła uzyskana w wyniku całkowitego i zupełnego spalania jednostki masy lub objętości paliwa i schłodzeniu produktów spalania do temperatury początkowej substratów. Wilgoć znajdująca się w spalinach musi ulec wykropleniu.

Definicja ciepła spalania jest definicją operacyjną. Podaje dokładną instrukcję, co i jak należy zrobić, aby uzyskać wartość ciepła spalania. Musimy spalić 1 kg lub 1 m<sup>3</sup> paliwa, spalanie ma być całkowite – w stałych produktach spalania nie mogą pozostać substancje palne, spalanie ma być zupełne – w lotnych produktach spalania nie może być związków palnych. Produkty spalania trzeba schłodzić do temperatury początkowej i dopilnować, aby wilgoć, która jest w spalinach skropliła się. W ten sposób uzyskujemy maksymalną ilość energii ze spalanego paliwa.

**Wartość opałowa  $Q_j$**  jest to ilość energii w postaci ciepła uzyskana w wyniku całkowitego i zupełnego spalania jednostki masy lub objętości paliwa i schłodzeniu produktów spalania do temperatury początkowej substratów. Wilgoć znajdująca się w spalinach pozostaje w postaci pary (gazowej).

Jednostką ciepła spalania i wartości opałowej jest kJ/kg dla paliw stałych i ciekłych oraz kJ/m<sup>3</sup> dla paliw gazowych.

Różnica między ciepłem spalania, a wartością opałową jest różnicą w staniu skupienia wilgoci (wody). Różne stany skupienia wody mają istotne konsekwencje energetyczne. Pozostanie wilgoci w stanie gazowym oznacza, że w procesie nie odzyskuje się ciepła związanego z przejściem fazowym wody. Nie odzyskujemy ciepła skraplania. Dlatego wartość opałowa ma mniejszą wartość liczbową w porównaniu z ciepłem spalania. Związek między tymi wielkościami zapisujemy w postaci relacji:

$$Q_j = Q_s - rM_w \quad (1)$$

$Q_s$  – ciepło spalania,

$Q_j$  – wartość opałowa,

$r$  – ciepło parowania wody

$M_w$  – masa wilgoci uzyskana z jednostkowej ilości spalanego paliwa.

Wartość ciepła parowania wody dla pomiarów w warunkach laboratoryjnych przyjmuje się  $r = 2500$  kJ/kg. Masa wilgoci  $M_w$  w spalinach jest sumą masy wody powstałej w wyniku spalania wodoru i wilgoci, która była w substratach doprowadzonych do komory spalania. Masa wilgoci  $M_w$  jest wyrażana w kgH<sub>2</sub>O/kg<sub>pal</sub> lub dla paliw gazowych w kgH<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup><sub>pal</sub>.

Wartość opałowa została wprowadzona, ponieważ techniczne procesy spalania są prowadzone w taki sposób, że spalin nie schładza się do temperatur, w których następuje wykroplenie wilgoci. Oznacza to, że w praktyce dążymy do tego, aby z paliwa wykorzystać tę ilość energii, która jest określona przez definicję wartości opałowej.

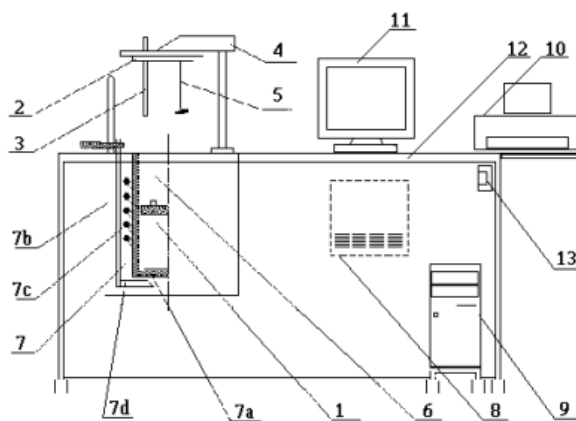
Ciepło spalania paliw gazowych oznacza się wykorzystując przepływowy kalorymetr Junkersa. Ciepło spalania paliw stałych i ciekłych oznacza się spalając próbkę paliwa w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu i przeprowadzając bilans energii układu kalorymetrycznego.

## 2. Kalorymetr adiabatyczny

Do wyznaczania ciepła spalania paliw stałych wykorzystujemy kalorymetr adiabatyczny KL-12Mn2. Kalorymetr jest pokazany na rysunku 1, natomiast na rysunku 2 są pokazane jego zasadnicze elementy.



Rys. 1. Widok kalorymetru adiabatycznego KL-12Mn2 [instrukcja obsługi]

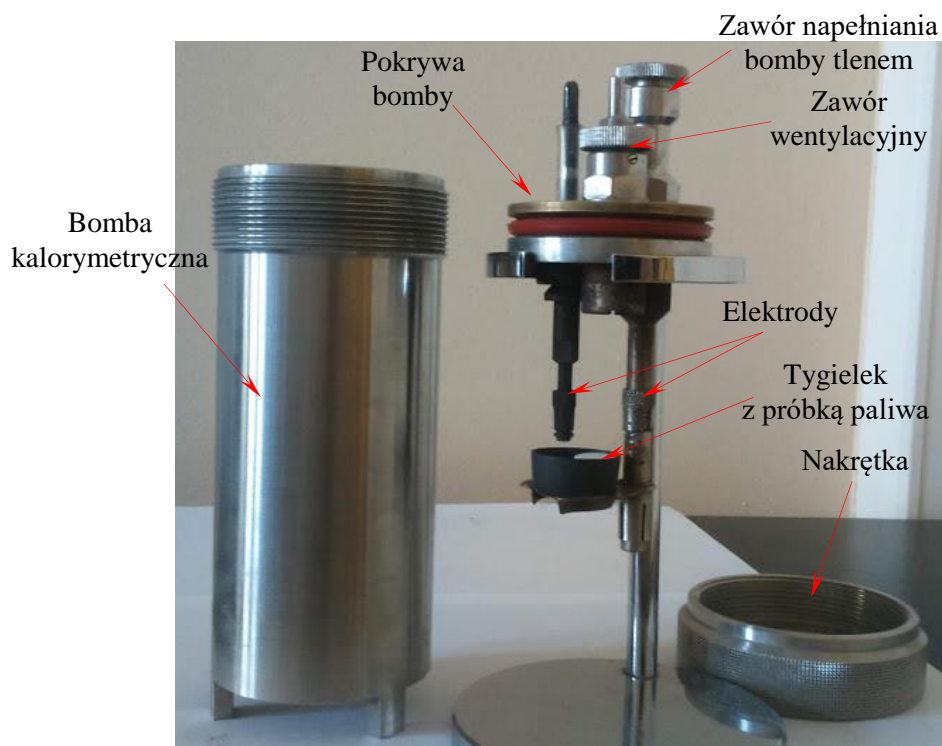


Rys. 2. Budowa kalorymetru adiabatycznego KL-12Mn2 [instrukcja obsługi]

1 – bomba kalorymetryczna, 2 – pokrywa kalorymetru, 3 – czujnik temperatury, 4 – uchwyt pokrywy ze zintegrowanym napędem mieszałki mechanicznego, 5 – mieszałka mechaniczna, 6 – naczynie kalorymetryczne, 7 – płaszcz kalorymetru składający się z: 7a – ścianki wewnętrznej, 7b – ścianki zewnętrznej, 7c – węzownicy, 7d – mieszałki ręcznej, 8 – zespół sterujący kalorymetru, 9 – komputer, 10 – drukarka, 11 – monitor komputera, 12 – stół kalorymetru, 13 – listwa zasilająca z włącznikiem.

**Bomba kalorymetryczna** (rys. 3) (pojemność  $0,35 \text{ dm}^3$ ) jest to grubościenne naczynie ciśnieniowe wykonane ze stali kwasoodpornej. W pokrywie bomby zamontowane są dwie elektrody, które wykorzystywane są do elektrycznego zapłonu próbki paliwa oraz dwa zawory. Jeden zawór służy do napełnienia bomby tlenem, drugi zawór jest zaworem wentylacyjnym. Za jego pomocą usuwane jest powietrze z bomby podczas napełniania jej tlenem (przedmuchiemy bombę tlenem przy otwartym

zaworze). Po zakończeniu pomiaru pozwala on na wypuszczenie z bomby spalin. Na elektrodach znajdują się tulejki za pomocą, których mocuje się drut oporowy. Na jednej z elektrod zamocowany jest uchwyt na tygiel, w którym umieszcza się pastylkę spalnego paliwa.



Rys. 3. Budowa bomby kalorymetrycznej

**Naczynie kalorymetryczne** (pojemność  $4,4 \text{ dm}^3$ ). W naczyniu kalorymetrycznym umieszczana jest bomba kalorymetryczna, a naczynie wypełniane jest wodą. Masa wody w naczyniu kalorymetrycznym musi być dokładnie taka sama jak przy wyznaczaniu **stałej kalorymetru  $S$**  (pojemności cieplnej kalorymetru). Musi również, zapewnić całkowite zanurzenie bomby.

**Stała kalorymetru** (pojemność cieplna układu kalorymetrycznego)  $S$  – jest to ilość energii jaką trzeba doprowadzić do układu kalorymetrycznego, aby jego temperatura wzrosła o jeden kelwin. Jednostką stałej kalorymetru  $S$  jest J/K.

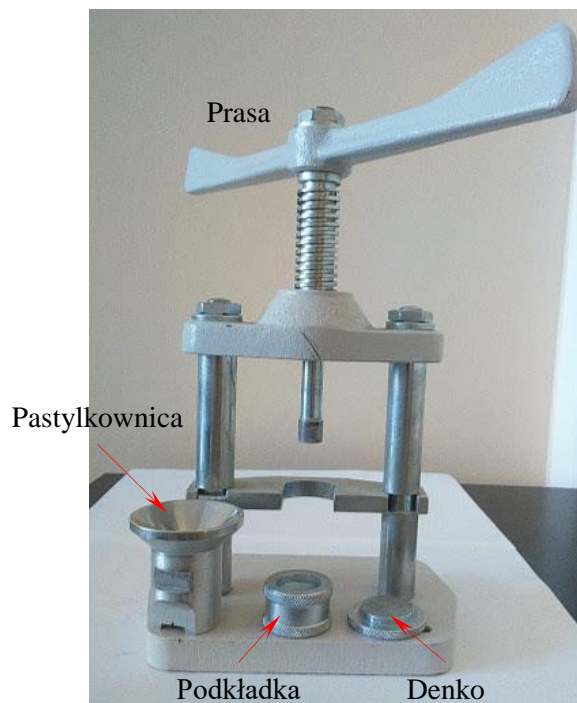
**Płaszcz kalorymetru** (pojemność  $15,5 \text{ dm}^3$ ), to dwuścienne naczynie, które jest wypełnione wodą. W płaszczu kalorymetru znajduje się mieszadło ręczne. Mieszadło służy do wyrównania temperatury wody w płaszczu kalorymetru. Wężownica zamontowana w płaszczu kalorymetru pozwala na zmianę temperatury wody. Do wężownicy jest możliwość doprowadzenia wody, za pomocą, której można podwyższyć lub obniżyć temperaturę wody w płaszczu. W pokrywie górnej płaszcza znajduje się gniazdo na termometr. Płaszcz spełnia rolę osłony adyabatycznej.

W **pokrywie kalorymetru** jest zamontowany czujnik temperatury oraz mieszadło mechaniczne. Termometr i mieszadło mechaniczne są umieszczane w naczyniu kalorymetrycznym. Czujnik temperatury pozwala na pomiar temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym z dokładnością do  $0,001 \text{ K}$ . Mieszadło z napędem mechanicznym musi pracować w czasie pomiaru, jego zadaniem jest wyrównanie temperatury wody w naczyniu. Wirowy ruch wody poprawia również warunki przejmowania ciepła od bomby kalorymetrycznej.

Nadzór nad przebiegiem pomiaru jest prowadzony za pomocą programu komputerowego. Po wprowadzeniu danych próby do programu następuje uruchomienia procedury pomiarowej.

W programie jest rejestrowany przebieg zmian temperatury układu z wyszczególnieniem charakterystycznych temperatur koniecznych do wyznaczenia ciepła spalania badanego paliwa.

**Pastyłkownica.** Pastyłkownica z prasą (rys. 4), stanowi dodatkowe wyposażenie układu, jest przeznaczona do wykonania pastylki badanego paliwa.



Rys. 4. Pastyłkownica z prasą do przygotowania pastylki badanego paliwa

### 3. Przygotowanie układu kalorymetrycznego do pomiaru

#### 3.1. Przygotowanie próbki paliwa

W bombie kalorymetrycznej, najczęściej, spala się próbkę paliwa, która jest w postaci pastylki. Przygotowując paliwo do pomiarów ciepła spalania należy przygotować próbkę, która będzie reprezentatywna dla uśrednionego składu paliwa. Porcje paliwa rozdrabnia się i miesza uśredniając skład. Następnie pobiera się próbki paliwa, których masa wynosi  $1 \div 2$  g. Masa próbki powinna zapewnić przyrost temperatury układu kalorymetrycznego ok. 3 K.

Zapłon paliwa jest realizowany elektrycznie. W tym celu należy przygotować drut oporowy. Przygotowujemy odcinek drutu oporowego, którego długość wynosi ok. 10 cm. Średnica drutu oporowego powinna być mniejsza od 0,2 mm. Na zajęciach wykorzystujemy drut oporowy o średnicy ok. 0,1 mm. Część drutu w czasie spalania paliwa, również, ulegnie spaleni. Dlatego musi być znane jego ciepło spalania ( $Q_{sd} = 6698,90$  kJ/kg) oraz masa początkowa.

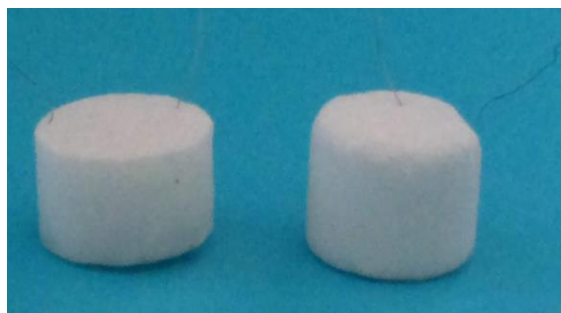
Masę paliwa i drutu oporowego określa się za pomocą wagi laboratoryjnej. Na zajęciach wykorzystujemy do tego mechaniczną wagę laboratoryjną, która waży z dokładnością do 0,1 mg (0,0001 g).

Początkowa masa drutu oporowego nie przekracza 10 mg ( $M_{dp} < 10$  mg).

W połowie drutu oporowego (na końcówce wkładu do długopisu), wykonujemy kilka zwoi tworząc małą sprężynkę (cewkę), którą umieścimy wewnątrz próbki. Proste odcinki drutu oporowego muszą być odpowiednio długie, tak aby było możliwe dołączenie ich do elektrod bomby.

Drut zapłonowy umieszczamy w pastylkownicy w taki sposób, że sprężynka jest w środku otworu, a swobodne końce, przez rowki, są wyprowadzone na zewnątrz pastylkownicy. Zamykamy

pastylkownicę za pomocą dna i ustawiamy na podkładce (rys. 4). Do otworu pastylkownicy wsypujemy paliwo. Za pomocą prasy ściskamy paliwo uzyskując próbkę w postaci pastylki (rys. 5).



Rys. 5. Próbkę paliwa w postaci pastylek z drutem oporowym

Pastylkę ważymy z dokładnością do 0,1 mg. W ten sposób określamy całkowitą masę pastylki, która jest sumą masy paliwa i drutu oporowego. Masę paliwa obliczamy odejmując od masy całkowitej próbki początkową masę drutu. Tak przygotowaną próbkę, o znanych masach paliwa i drutu oporowego, umieszczamy w bombie kalorymetrycznej.

### 3.2. Przygotowanie bomby kalorymetrycznej

Do bomby kalorymetrycznej należy wlać 5 ÷ 10 ml wody destylowanej w celu związania tlenków siarki. W skład paliw stałych bardzo często wchodzi siarka i jej związki. Siarka spala się na  $\text{SO}_2$ , przy dostępie tlenu utlenia się do  $\text{SO}_3$ , który łącząc się z wodą tworzy kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jeżeli w paliwie znajduje się siarka to na dnie bomby powstanie roztwór kwasu siarkowego. Po skończonym pomiarze trzeba przeprowadzić analizę tego roztworu w celu określenia ilości powstałego kwasu siarkowego. Na tej podstawie można wyznaczyć zawartość siarki w paliwie. Reakcja tworzenia kwasu siarkowego jest reakcją egzotermiczną, konieczne jest obliczenie ilości wydzielonego ciepła i uwzględnienie go w bilansie układu kalorymetrycznego. Ciepło wydzielone podczas reakcji tworzenia kwasu siarkowego  $Q_{dk}$  stanowi jeden ze składników tzw. dodatkowych efektów cieplnych.

Przygotowanie bomby kalorymetrycznej jest związane z jej „uzbrojeniem” i napełnieniem tlenem. Pastylkę umieszcza się w tygielku. Na każdej z elektrod znajdują się ruchome tulejki i nacięte rowki do zamocowania drutu oporowego. Drut należy umieścić w nacięciach i za pomocą tulejek, pewnie, przymocować do elektrod. Pokrywę z próbką paliwa umieszcza się w bombie i zamyka za pomocą nakrętki. W następnym kroku bombę należy napełnić tlenem. Realizację warunku całkowitego i zupełnego spalania paliwa uzyskuje się przez spalanie w atmosferze tlenu. Ilość tlenu doprowadzanego do bomby określa się przez ustalenie odpowiedniego nadciśnienia. Wielkość tego nadciśnienia wynosi 1,5 ÷ 3,0 MPa i zależy od rodzaju spalanego paliwa. Tlen do bomby jest doprowadzany z butli. Należy wykręcić zaślepkę z zaworu i w to gniazdo wkręcić złączkę przewodu tlenowego. Po podłączeniu butli z tlenem do bomby jest doprowadzany tlen. Tlen przepływa przez reduktor, na którym ustawiamy wymagane ciśnienie. Z bomby należy usunąć powietrze, w tym celu otwieramy zawór wentylacyjny łącząc wnętrze bomby z atmosferą. Tlen z butli wymusza przepływ i usuwa powietrze z bomby. Bomba jest wentylowana przez kilkanaście sekund. Po zamknięciu zaworu wentylacyjnego tlen wypełnia bombę. Napełnianie kończymy po ustaleniu się ciśnienia na manometrze reduktora ciśnienia, następnie odłączamy bombę kalorymetryczną od butli z tlenem.

### 3.3. Przygotowanie kalorymetru

Przygotowanie układu kalorymetrycznego do pomiaru rozpoczyna się od napełnienia naczynia kalorymetrycznego wodą. Ilość wody w naczyniu kalorymetrycznym musi być dokładnie taka sama jak przy wyznaczaniu stałej kalorymetru  $S$ , jednocześnie bomba musi być całkowicie zanurzona. Poziom wody powinien być na wysokości nakrętek przy zaworach w pokrywie bomby. Do naczynia kalorymetrycznego wlewamy 2700 ml wody. Temperatura wodny w naczyniu kalorymetrycznym powinna być niższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetru. Wartość tej różnicy powinna mieścić się w przedziale 0,8 ÷ 1,5 K. Za pomocą mieszadła ręcznego, znajdującego się w płaszczu

kalorymetru, należy przemieszczać wodę, aby uzyskać jednakową wartość temperatury w całej masie wody i odczytać jej wartość na termometrze. Mierzmy temperaturę wody w naczyniu kalorymetrycznym, jeżeli różnica mieści się w wymaganym przedziale to można przystąpić do dalszych czynności, w przeciwnym razie należy odpowiednio skorygować temperatury wody w naczyniu i płaszczu kalorymetru (można wykorzystać węzownicę znajdującą się w płaszczu). Po ustaleniu odpowiedniej różnicy temperatur i ilości wody w naczyniu kalorymetrycznym umieszcza się je w płaszczu kalorymetru. Centralne ustawienie naczynia w płaszczu uzyskuje się dzięki odpowiednim podkładkom izolującym dno płaszczu kalorymetru od naczynia. Do naczynia wstawia się bombę kalorymetryczną, a do elektrod podłącza się przewody zasilające. Układ zamyka się pokrywą, w której zainstalowany jest termometr i mieszadło mechaniczne. Termometr będzie mierzył temperaturę wody (układu kalorymetrycznego), a mieszadło wyrównuje temperaturę w całej masie wody. Mieszadło musi pracować w czasie pomiaru, jego awaria jest sygnalizowana i należy przerwać pomiar.

### 3.4. Przygotowanie programu komputerowego

Pomiar jest nadzorowany przez program komputerowy, który rejestruje wartości temperatur i czas trwania pomiaru. Uruchamiając próbę należy wprowadzić dane, które pozwalają na identyfikację paliwa i osoby przeprowadzającej pomiar. Najważniejsze dane, jakie należy wprowadzić to: numer próby, kto realizuje pomiar, rodzaj paliwa, masę całkowitą próbki. Po wprowadzeniu tych danych rozpoczyna się pomiar.

## 4. Pomiar

Pomiar składa się z trzech okresów.

I – okresu początkowego;

II – okresu głównego;

III – okresu końcowego.

Po uruchomieniu pomiaru następuje stabilizacja termiczna układu. System porównuje kolejne temperatury, jeżeli różnice między kolejnymi odczytami są mniejsze niż 0,006 K uruchamia właściwy pomiar. Na ekranie rysowany jest przebieg zmian temperatury. Włączany jest stoper i następuje pomiar temperatury początkowej  $t_1$ , rozpoczyna się okres początkowy. Na rysunku 6 pokazany jest kształt rozkładu temperatury układu kalorymetrycznego w czasie pomiaru.

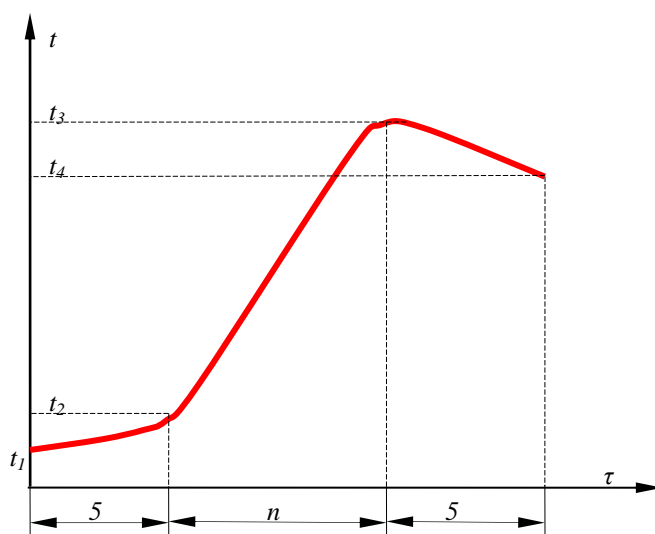
I: Okres początkowy trwa 5 minut. W okresie tym obserwuje się niewielki wzrost temperatury, może on wynosić kilkanaście tysięcznych kelwina. Wzrost temperatury jest wynikiem przekazywania ciepła od płaszczu kalorymetru do naczynia, temperatura płaszczu jest wyższa o  $0,8 \div 1,5$  K od temperatury naczynia kalorymetrycznego. Koniec piątej minuty kończy okres początkowy i rozpoczyna okres główny. Na koniec piątej minuty następuje rejestracja temperatury  $t_2$ .

II: Okres główny. Koniec okresu początkowego jest jednocześnie początkiem okresu głównego, w momencie odczytu temperatury  $t_2$  następuje zapłon paliwa. Okres główny trwa tak długo jak długo wzrasta temperatura układu kalorymetrycznego. Czas trwania okresu głównego wynosi kilkanaście minut (najczęściej  $10 \div 13$  min). W początkowej fazie występuje bardzo gwałtowny przyrost temperatury, po którym jest faza stabilizacji. Przyrost temperatury w naczyniu kalorymetrycznym jest na poziomie 3 K. Temperatura naczynia kalorymetrycznego jest teraz wyższa od temperatury płaszczu. W przedziałach minutowych system porównuje temperatury, jeżeli wartość temperatury zaczyna obniżać się, to najwyższa temperatura kończy okres główny, jest temperaturą  $t_3$  i rozpoczyna okres końcowy.

III: Okres końcowy trwa 5 minut. W okresie tym temperatura powinna „spadać”. Spadek temperatury wynosi (najczęściej) kilka tysięcznych kelwina. Obniżanie temperatury naczynia kalorymetrycznego oznacza, że więcej ciepła jest odprowadzane z naczynia do płaszczu, niż do niego dopływa z bomby kalorymetrycznej. Taka sytuacja jest możliwa tylko wtedy, gdy temperatura produktów spalania



(wewnątrz bomby), jest taka sama jak temperatura wody w naczyniu kalorymetrycznym – spełniony jest warunek definicyjny – schłodzenia produktów spalania do temperatury początkowej substratów. Na koniec piątej minuty rejestrowana jest temperatura końcowa  $t_4$ . Koniec pomiaru. Układ rejestruje również liczbę minut  $n$  w okresie głównym.



Rys. 6. Zmiana temperatury układu kalorymetrycznego w czasie pomiaru

## 5. Czynności po zakończeniu pomiaru

Po zakończeniu pomiaru należy wyjąć bombę z naczynia kalorymetrycznego i za pomocą zaworu wentylacyjnego wypuścić gazy spalinowe. W ten sposób „odciążamy” bombę wyrównując ciśnienie wewnątrz bomby z ciśnieniem otoczenia, pozwala to na otwarcie bomby. Po otwarciu bomby sprawdzamy czy cała masa paliwa uległa spalaniu. Przy paliwach stałych w tygielku pozostają substancje niepalne – popiół. Należy sprawdzić czy nie zawiera on niedopalonego paliwa. Spalanie próbki musi być całkowite. Warunek zupełnego spalania zapewniła atmosfera tlenu, w której przebiegało spalania. Przy elektrodach pozostają fragmenty niespalonego drutu oporowego. Należy delikatnie odpiąć fragmenty drutu od elektrod, a następnie je zważyć. Wyznaczamy masę końcową drutu  $M_{dk}$ , różnica masy początkowej i końcowej jest spaloną masą drutu. Iloczyn masy spalonego drutu  $\Delta M_d$  i jego ciepła spalania  $Q_{sd}$  będzie ciepłem, które wydzieliło się w bombie w wyniku spalania drutu. Jest to kolejny składnik dodatkowych efektów cieplnych, występujących w bombie. Z bomby, do menzurki, wlewamy roztwór, który powstał na dnie bomby w czasie spalania, w celu określenia stężenia kwasu siarkowego. Po oznaczeniu ilości powstałego kwasu należy obliczyć ilość ciepła, która wydzieliła się w czasie reakcji tworzenia kwasu siarkowego (entalpia tworzenia kwasu siarkowego ok. 814 kJ/mol). Po zakończeniu tych czynności należy starannie umyć wnętrze bomby i wyczyścić wszystkie elementy układu kalorymetrycznego.

## 6. Obliczanie ciepła spalania paliwa stałego

### 6.1. Bilans układu kalorymetrycznego

Podstawą wyznaczenia ciepła spalania paliwa stałego jest bilans cieplny układu kalorymetrycznego. Równanie bilansu cieplnego układu kalorymetrycznego zapisujemy w postaci

$$Q_p + \sum Q_d = S\Delta t - Sk \quad (2)$$

$Q_p$  – ciepło wydzielone ze spalania paliwa,

$\sum Q_d$  – suma ciepła dodatkowych efektów cieplnych w bombie kalorymetrycznej,



$S$  – stała kalorymetru,  
 $\Delta t$  – przyrost temperatury w okresie głównym,  
 $k$  – poprawka temperaturowa na wymianę ciepła między naczyniem, a płaszczem kalorymetru.

Ilość ciepła wydzielona ze spalania masy  $M_p$  paliwa wynosi

$$Q_p = M_p \cdot Q_s \quad (3)$$

$M_p$  – masa spalonego paliwa,  
 $Q_s$  – ciepło spalania paliwa

Dodatkowe efekty cieplne, które muszą być uwzględnione w bilansie, to ciepło powstałe ze spalania drutu oporowego i ciepło tworzenia kwasu siarkowego.

$$\sum Q_d = Q_{dd} + Q_{dk} \quad (4)$$

$Q_{dd}$  – ciepło powstałe w wyniku spalania drutu oporowego,  
 $Q_{dk}$  – ciepło wydzielone w reakcji tworzenia kwasu siarkowego.

Ilość ciepła wydzielona ze spalania drutu oporowego

$$Q_{dd} = \Delta M_d Q_{sd} \quad (5)$$

$Q_{sd}$  – ciepło spalania drutu oporowego,  
 $\Delta M_d$  – masa spalonego drutu oporowego.

Masa spalonego drutu oporowego  $\Delta M_d$ , to różnica masy początkowej i masy końcowej drutu.

$$\Delta M_d = M_{dp} - M_{dk} \quad (6)$$

$M_{dp}$  – początkowa masa drutu oporowego,  
 $M_{dk}$  – końcowa masa drutu oporowego.

Ciepło wydzielone w reakcji tworzenia kwasu siarkowego

$$Q_{dk} = n_k \Delta i_k \quad (7)$$

$n_k$  – liczba moli powstałego kwasu siarkowego,  
 $\Delta i_k$  – entalpia (ciepło) tworzenia kwasu siarkowego.

Po prawej stronie równania (2)  $\Delta t$ , to przyrost temperatury w okresie głównym

$$\Delta t = t_3 - t_2 \quad (8)$$

$t_2$  – temperatura układu kalorymetrycznego w chwili zapłonu (początek okresu głównego),  
 $t_3$  – najwyższa temperatura w czasie pomiaru (końcowa temperatura okresu głównego).

W bilansie cieplnym układu kalorymetrycznego należy uwzględnić przepływ ciepła między naczyniem kalorymetrycznym a płaszczem kalorymetru. Wymianę ciepła uwzględnia się wprowadzając empiryczna temperaturową poprawkę na wymianę ciepła  $k$ .

$$k = 0,5 \left( \frac{t_2 - t_1}{5} + \frac{t_4 - t_3}{5} \right) + (n-1) \frac{t_4 - t_3}{5} \quad (9)$$

$t_1$  – temperatura początkowa okresu początkowego,  
 $t_2$  – temperatura końcowa okresu początkowego,  
 $t_3$  – temperatura początkowa okresu końcowego,  
 $t_4$  – temperatura końcowa okresu końcowego,  
 $n$  – liczba minut w okresie głównym,  
 $5$  – liczba minut w okresie początkowym i końcowym.

Uwzględniając równania (3) i (8) w równaniu (2) równanie bilansu ciepła układu kalorymetrycznego przyjmuje postać:

$$M_p Q_s + \sum Q_d = S(t_3 - t_2 - k) \quad (10)$$

## 6.2. Wyznaczanie ciepła spalania paliwa $Q_s$ i stałej kalorymetru $S$

Z równania (10) bilansu cieplnego układu kalorymetrycznego jest obliczane ciepło spalania badanego paliwa.

$$Q_s = \frac{S(t_3 - t_2 - k) - \sum Q_d}{M_p} \quad (11)$$

Należy przeprowadzić serię pomiarów (minimum dwa), ciepło spalania jest średnią arytmetyczną przy spełnieniu warunku, że różnica między oznaczeniami ciepła spalania nie jest większa od 167 kJ/kg.

Stałą kalorymetru wyznacza się realizując procedurę pomiarową opisaną w punkcie 3 i 4. Do pomiarów musi być użyte paliwo o znanym ciepłe spalania. Najczęściej takim paliwem jest kwas benzoesowy ( $C_7H_6O_2$ ), nazywany paliwem wzorcowym. Z równania (10) wyznacza się stałą kalorymetru  $S$ .

$$S = \frac{M_p Q_s + \sum Q_d}{t_3 - t_2 - k} \quad (12)$$

Tak samo jak przy wyznaczaniu ciepła spalania, należy przeprowadzić serię pomiarów. Masa wody w naczyniu kalorymetrycznym musi być jednakowa przy każdym powtórzeniu oznaczenia stałej kalorymetru  $S$ . Dokładnie taką samą masę wody należy stosować przy pomiarach ciepła spalania paliw z zastosowaniem danej wartości stałej kalorymetru  $S$ .

## 6.3. Wyznaczenie wartości opałowej $Q_j$ paliwa stałego

Do wyznaczenia wartości opałowej konieczna jest znajomość składu paliwa. Musi być znana zawartość wodoru i wilgoci w paliwie. Udziały tych wielkości w paliwie należy wyznaczyć przeprowadzając analizę składu i na tej podstawie obliczyć ilość wilgoci w spalinach z jednostki masy paliwa. Wartość opałowa jest obliczana ze wzoru (1). W równaniu (1) przyjmujemy ciepło parowania wody  $r = 2500$  kJ/kg.

## 7. Wyznaczenie ciepła spalania kwasu benzoowego $C_7H_6O_2$

Badanym paliwem jest kwas benzoowy  $C_7H_6O_2$ , związek chemiczny, który jest używany w kalorymetrii, jako paliwo wzorcowe. Wybór tego związku na badane paliwo stałe, pozwoli porównać uzyskany wynik z wartością tablicową (teoretyczną) i ocenić jakość przeprowadzonego pomiaru.

Pomiar przebiega według schematu opisanego w powyższych punktach.

### 7.1. Przygotowanie próbki paliwa.

- odmierzamy odcinek ok. 10 cm drutu oporowego, za pomocą wagi określamy jego masę; jest to masa początkowa drutu oporowego  $M_{dp}$  [g]. Masę drutu mierzymy z dokładnością do 0,0001 g.
- w połowie jego długości, na końcówce wkładu do długopisu, wykonujemy kilka zwoi, w których będzie koncentrować się ciepło w czasie zapłonu;
- drut oporowy umieszczamy w pastylkownicy. Sprężynka musi znajdować się centralnie w otworze pastylkownicy, swobodne końce, przez rowki, wyprowadzamy na zewnątrz;
- do pastylkownicy wsypujemy porcję, przygotowanego wcześniej, kwasu benzoowego;
- pastylkownicę wprowadzamy do prasy i za jej pomocą wykonujemy pastylkę;
- pastylkę ważymy z dokładnością do 0,0001 g. Jest to całkowita masa próbki. Obliczamy masę paliwa  $M_p$

$$M_p = M_c - M_{dp} \quad (13)$$

$M_c$  – całkowita masa próbki,

$M_p$  – masa paliwa,

$M_{dp}$  – początkowa masa drutu oporowego.

### 7.2. Przygotowanie bomby kalorymetrycznej

- do bomby wlewamy 5 ÷ 10 ml wody destylowanej;
- pastylkę umieszczamy w tygielku, końce drutu oporowego mocujemy do elektrod. Podłączając drut oporowy umieszczamy go w nacięciach na elektrodach i dociskamy za pomocą tulei zaciskowych znajdujące się na elektrodach. Należy sprawdzić, czy końcówki drutu nie stykają się poza elektrodami, co powodowałoby zwarcie jak również, czy nie będą dotykać ścianek bomby;
- pokrywę bomby z zainstalowaną próbką paliwa umieszczamy w bombie. Bombę zamykamy za pomocą nakrętki dokręcając do wyraźnego oporu (nie na siłę);
- do bomby dołączamy butlę z tlenem. Wykorzystując złączkę układu napełniania tlenem, podłączmy bombę do butli. Za pomocą reduktora ustalamy ciśnienie pod jakim będzie znajdował się tlen w bombie. Dla kwasu benzoowego wystarczy ciśnienie ok. 1,9 MPa. Otwieramy przepływ tlenu z butli do bomby. Przewietrzamy bombę. Należy otworzyć zawór wentylacyjny, tak aby uzyskać przepływ tlenu z butli, przez bombę, do otoczenia. Przewietrzanie powinno trwać kilkanaście sekund. Zamykamy zawór wentylacyjny, napełniamy bombę tlenem. Kończymy napełnianie po ustaleniu się położenia wskazówki manometru na wskazaniu ok. 1,9 MPa. Zamykamy zawór butli tlenu i odłączamy bombę od butli. W bombie jest dostateczna ilość tlenu do zapewnienia spalania całkowitego i zupełnego.

### 7.3. Przygotowanie kalorymetru

- za pomocą mieszadła ręcznego wyrównujemy temperaturę wody w płaszczu kalorymetru i odczytujemy jej wartość;
- odmierzamy, bardzo dokładnie, ilość wody do naczynia kalorymetrycznego. Dla danej stałej kalorymetru  $S = 13103 \text{ J/K}$  musimy odmierzyć 2700 ml wody. Korzystamy w tym celu z naczynia z naniesioną podziałką objętości. Mierzmy temperaturę wody, temperatura wody musi być niższa od temperatury wody w płaszczu kalorymetru. Różnica ma być w przedziale 0,8 ÷ 1,5 K. W razie

konieczności należy odpowiednio schłodzić lub podgrzać wodę. (dolewamy zimnej lub ciepłej wody i korygujemy jej ilość, tak aby wynosiła dokładnie 2700 ml).

- wodę wlewamy do naczynia kalorymetrycznego i umieszczamy w płaszczu kalorymetru;
- do naczynia wstawiamy bombę kalorymetryczną, należy sprawdzić czy bomba jest całkowicie zanurzona. Poziom wody powinien znajdować się na wysokości nakrętek przy zaworach w pokrywie bomby;
- do elektrod podłączmy przewody zasilające;
- zamykamy układ pokrywą, w której znajduje się czujnik temperatury i mieszadło mechaniczne.

#### 7.4. Przygotowanie programu obsługującego pomiar

- wybieramy polecenie próba
- wpisujemy dane:
  - numer próby,
  - dane realizującego pomiar – np. numer grupy,
  - rodzaj paliwa  $C_7H_6O_2$ ,
  - całkowitą masę próbki  $M_c$  w gramach.
- uruchamiamy próbę, następuje włączenie mieszadła mechanicznego i rozpoczyna się okres stabilizacji warunków termicznych układu. Okres stabilizacji może trwać ok. 2 minut. Po uzyskaniu wymaganej stabilizacji temperaturowej zostaje włączony stoper i na ekranie zaczyna być rysowany wykres zmian temperatury.

#### 7.5. Pomiar

Po włączeniu stopera pierwsza minuta jest jeszcze czasem stabilizacji warunków pomiarowych. Na koniec tej minuty następuje odczyt temperatury i rozpoczyna się właściwy pomiar.

**I – okres początkowy.** Okres początkowy rozpoczyna się od odczytu i zapisania temperatury początkowej  $t_1$ . Temperatura jest mierzona z dokładnością do 0,001 K. Okres początkowy trwa 5 minut. W okresie tym obserwujemy niewielki wzrost temperatury naczynia kalorymetrycznego, który jest konsekwencją przepływu ciepła od płaszcza. Temperatura płaszcza w tym okresie jest wyższa od temperatury naczynia kalorymetrycznego. Na koniec piątej minuty następuje odczyt temperatury  $t_2$  i kończy się okres początkowy.

**II – okres główny.** Koniec okresu początkowego jest jednocześnie początkiem okresu głównego, rozpoczyna go pomiar temperatury  $t_2$  i zapłon paliwa. Dowodem, że paliwo uległo spalaniu jest gwałtowny wzrost temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym. Zmienia się charakter wykresu temperatury w funkcji czasu pomiaru (rys. 6). (Jest to jedyny sposób na stwierdzenie spalania paliwa, nie ma innej możliwości, aby w czasie pomiaru zaobserwować spalanie w bombie kalorymetrycznej.) Okres główny trwa tak długo, jak długo następują przyrosty temperatury. Układ, w przedziałach jedno minutowych, porównuje mierzone temperatury. Najwyższa temperatura kończy okres główny, jest temperaturą  $t_3$  i rozpoczyna okres końcowy. Okres główny trwa 10 ÷ 15 minut.

**III – okres końcowy.** Okres końcowy rozpoczyna temperatura  $t_3$ , trwa on 5 minut. W okresie tym rejestruje się niewielkie obniżenie temperatury naczynia kalorymetrycznego (rzędu kilku tysięcznych kelwina). Obniżenie temperatury świadczy o tym, że więcej ciepła jest odprowadzane z naczynia do płaszcza kalorymetru, niż z wnętrza bomby dopływa do wody w naczyniu kalorymetrycznym. Taki przebieg zmian temperatury w okresie głównym jest dowodem na schłodzenie produktów spalania do temperatury początkowej substratów, para wodna ze spalin, na pewno, uległa skropleniu (temperatura ok 25°C). W ten sposób wszystkie wymagania określone w definicji ciepła spalania są spełnione, pomiar może być zakończony. Na koniec piątej minuty okresu końcowego jest rejestrowana temperatura końcowa  $t_4$  oraz podana liczba minut  $n$  w okresie głównym. Koniec próby.

## 7.6. Czynności po zakończeniu pomiaru

Po zakończeniu pomiaru wyjmujemy bombę kalorymetryczną z naczynia. Za pomocą zaworu wentylacyjnego wypuszczamy spaliny z bomby do atmosfery, w ten sposób następuje wyrównanie ciśnienia wewnątrz bomby z ciśnieniem otoczenia, umożliwia to łatwe odkręcenie nakrętki.

Otwieramy bombę, sprawdzamy czy spalanie było całkowite. W przypadku spalania kwasu benzoowego cała masa paliwa ulega spalaniu. W paliwie mamy tylko trzy pierwiastki, dwa palne: węgiel i wodór oraz tlen.

Przy elektrodach pozostają fragmenty niespalonego drutu oporowego. Fragmenty te należy odpiąć od elektrod i zważyć. Masę niespalonego drutu oporowego określamy z dokładnością do 0,0001 g za pomocą wagi laboratoryjnej. Jest to masa końcowa  $M_{dk}$  [g] drutu oporowego.

Przy pomiarze ciepła spalania kwasu benzoowego nie przeprowadzamy analizy roztworu, który jest w bombie kalorymetrycznej. Zakładamy, że w roztworze nie ma kwasu siarkowego (wzór chemiczny kwasu benzoowego  $C_7H_6O_2$ ). Przyjmujemy, że dodatkowy efekt cieplny związany z tworzeniem kwasu siarkowego jest równy zero,  $Q_{dk} = 0$ . Dodatkowym efektem cieplnym, uwzględnianym w bilansie układu kalorymetrycznego, jest ciepło uzyskane ze spalania drutu oporowego. Czyścimy poszczególne części kalorymetru.

## 7.7. Obliczanie ciepła spalania kwasu benzoowego

W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskaliśmy następujące dane:

- $M_{dp}$  [g] – początkowa masa drutu oporowego,
- $M_{dk}$  [g] – końcowa masa drutu oporowego,
- $M_p$  [g] – masa paliwa  $C_7H_6O_2$ ,
- $t_1$  [°C] – temperatura początkowa okresu początkowego,
- $t_2$  [°C] – temperatura końcowa okresu początkowego, temperatura w chwili zapłonu (temperatura początkowa okresu głównego),
- $t_3$  [°C] – temperatura końcowa okresu głównego, najwyższa temperatura w czasie pomiaru, temperatura początkowa okresu końcowego,
- $t_4$  [°C] – temperatura końcowa okresu końcowego,
- $n$  – liczba minut w okresie głównym.

Dane uzupełniamy o wartość stałej kalorymetru i ciepła spalania drutu oporowego

- $S = 13103,0 \text{ J/K}$  – wartość stałej kalorymetru (pojemność cieplna układu kalorymetrycznego),
- $Q_{sd} = 6698,90 \text{ kJ/kg}$  – ciepło spalania drutu oporowego.

### Obliczenia

- Masa spalonego drutu

$$\Delta M_d = M_{dp} - M_{dk} \quad (14)$$

Masę spalonego drutu  $\Delta M_d$  obliczamy z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku (0,0001 g), tak jak były określone masy za pomocą wagi laboratoryjnej.

- Dodatkowe efekty cieplne

Dodatkowe efekty cieplne, to suma ciepła wydzielonego podczas reakcji tworzenia kwasu siarkowego i ciepło ze spalania drutu oporowego (4).

$$\sum Q_d = Q_{dd} + Q_{dk} \quad (4)$$

Ze względu na rodzaj spalanej paliwa przyjmujemy założenie, że nie powstał kwas siarkowy, oznacza to warunek  $Q_{dk} = 0$ .

Jedynym dodatkowym efektem cieplnym jest ciepło ze spalania drutu oporowego

$$\sum Q_d = Q_{dd} \quad (15)$$

➤ Ciepło  $Q_{dd}$  uzyskane ze spalania drutu oporowego

$$Q_{dd} = \Delta M_d Q_{sd} \quad (16)$$

$Q_{sd} = 6698,90$  kJ/kg – ciepło spalania drutu oporowego.

Ilość ciepła ze spalania drutu oporowego obliczamy z dokładnością do dwóch (0,01) miejsc po przecinku.

➤ Poprawka temperaturowa na wymianę ciepła między naczyniem kalorymetrycznym a płaszczem kalorymetru

Empiryczną poprawkę temperaturową na wymianę ciepła między elementami układu kalorymetrycznego obliczamy ze wzoru (9)

$$k = 0,5 \left( \frac{t_2 - t_1}{5} + \frac{t_4 - t_3}{5} \right) + (n-1) \frac{t_4 - t_3}{5} \text{ [K]} \quad (9)$$

Poprawkę temperaturową obliczamy z dokładnością do trzech (0,001 K) miejsc po przecinku. W obliczeniach bilansowych interesują nas wartości przyrostów temperatury ( $\Delta t$ ) pozwala to na posługiwanie się względną skalą temperatury [°C]. Wartość przyrostów temperatury zawsze zapisujemy w [K].

➤ Ciepło spalania kwasu benzooesowego

Wartość ciepła spalania kwasu benzooesowego obliczamy ze wzoru (11) uwzględniając założenia i warunki realizacji pomiaru. Wzór na ciepło spalania kwasu benzooesowego ma postać.

$$Q_s = \frac{S(t_3 - t_2 - k) - Q_{dd}}{M_p} \quad (17)$$

Wartość ciepła spalania kwasu benzooesowego obliczamy z dokładnością do dwóch (0,01) miejsc po przecinku.

➤ Błąd względny pomiaru ciepła spalania kwasu benzooesowego

Kwas benzooesowy jest stosowany w pomiarach kalorymetrycznych jako paliwo wzorcowe. Znana jest wartość jego ciepła spalania. Pozwala to na porównanie uzyskanego wyniku z wartością tablicową (teoretyczną). Obliczamy błąd względny wyznaczonego ciepła spalania kwasu benzooesowego.

$$\varepsilon = \frac{Q_s - Q_s^t}{Q_s^t} 100\% \quad (18)$$

$Q_s^t$  – tablicowa wartość ciepła spalania  $C_7H_6O_2$ .

Błąd względny  $\varepsilon$  oznaczenia ciepła spalania kwasu benzoowego obliczamy z dokładnością do dwóch (0,01%) miejsc po przecinku w procentach.

### 7.8. Obliczanie wartości opalowej $Q_j$ kwasu benzoowego $C_7H_6O_2$

Przy znanym wzorze chemicznym kwasu benzoowego  $C_7H_6O_2$  należy napisać reakcję spalania zupełnego. Na tej podstawie obliczyć masę wody, która powstała w wyniku spalania masy  $M_p$  paliwa w bombie kalorymetrycznej. Mając masę wody wydzieloną w wyniku spalania, korzystając ze wzoru (1) obliczamy wartość opalową kwasu benzoowego.

$$Q_j = Q_s - rM_w \quad (1)$$

$Q_s$  – ciepło spalania,

$Q_j$  – wartość opalowa,

$r = 2500$  kJ/kg – ciepło parowania wody

$M_w$  – masa wilgoci uzyskana z jednostkowej ilości spalanego paliwa.

Należy zwrócić uwagę, że we wzorze (1)  $M_w$  [kg<sub>H2O</sub>/kg<sub>pali</sub>] jest masą wody uzyskaną z jednostkowej ilości paliwa.

Przy obliczeniu wartości opalowej, zakładamy, że paliwo było suche.

### 8. Wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia i obliczeń

We wnioskach należy podjąć próbę oceny uzyskanego wyniku i metody wyznaczenia ciepła spalania paliwa stałego przez spalenie jego próbki w bombie kalorymetrycznej.

#### Zakres sprawozdania

1. Temat ćwiczenia.
2. Cel ćwiczenia.
3. Schemat stanowiska pomiarowego (schemat bomby kalorymetrycznej lub całego układu kalorymetrycznego).
4. Zależności potrzebne do obliczeń ciepła spalania paliwa.
5. Dane i wyniki uzyskane z pomiaru.
6. Obliczenia.
7. Wnioski.

#### Literatura:

1. B. Staniszewski: Termodynamika
2. J. Kulesza (autor wiodący): Pomiary cieplne
3. M. Mieszkowski (redakcja): Pomiary cieplne i energetyczne