

## 12.2 Kalorimetrické zkoušky paliv

### 12.2.1 Měření spalného tepla a výhřevnosti tuhých paliv

Při kalorimetrické zkoušce se spaluje v kalorimetru asi 1 g paliva. Podle tohoto nepatrného množství paliva se posuzuje celá dodávka. Proto je nutné, aby spalovaný vzorek co nejlépe odpovídal svým složením dodávce.

Přesná pravidla pro odběr vzorku stanoví ČSN 44 1301, 7, 1967. Velikost vzorku je závislá na velikosti a různorodosti dodávky. Všechny druhy a velikosti zrnění paliva musí být ve vzorku zastoupeny ve stejném poměru jako v dodávce. Proto se vzorky berou z nejrůznějších míst. Úprava odebraného vzorku se provede ihned po skončení odběru. Celý vzorek se rozdrtí a nasype na hromadu tvaru kužele. Kužel se rozmačkne na plochou kruhovou vrstvu tím, že se na jeho vrchol tlačí rovnou dřevěnou deskou. Vrstva se laťovým křížem rozdělí na 4 stejné výseče. Dvě protilehlé výseče se odstraní, z obou zbylých se postupně přesype vzorek opět do kuželovité hromady. Ta se opět rozmačkne do kruhové vrstvy atd., až se tak postupně vzorek zmenší asi na 4 kg. Potom se vytvořená kruhová vrstva rozdělí na 6 dílů. Z první, třetí a páté výseče se naplní plechové vzorkovnice. První je určena pro laboratoř dodavatele, druhá pro spotřebitele, třetí pro event. arbitrážní řízení.

Dříve než se přistoupí ke kalorimetrické zkoušce, stanoví se obsah volné a vázané vody v palivu. Obsah volné vody se určí tím, že se přesně zvážený vzorek suší za teploty 20 °C po dobu 24 hodin. Po této době se vzorek opět zváží a úbytek na hmotnosti se vyjádří v procentech původní hmotnosti.

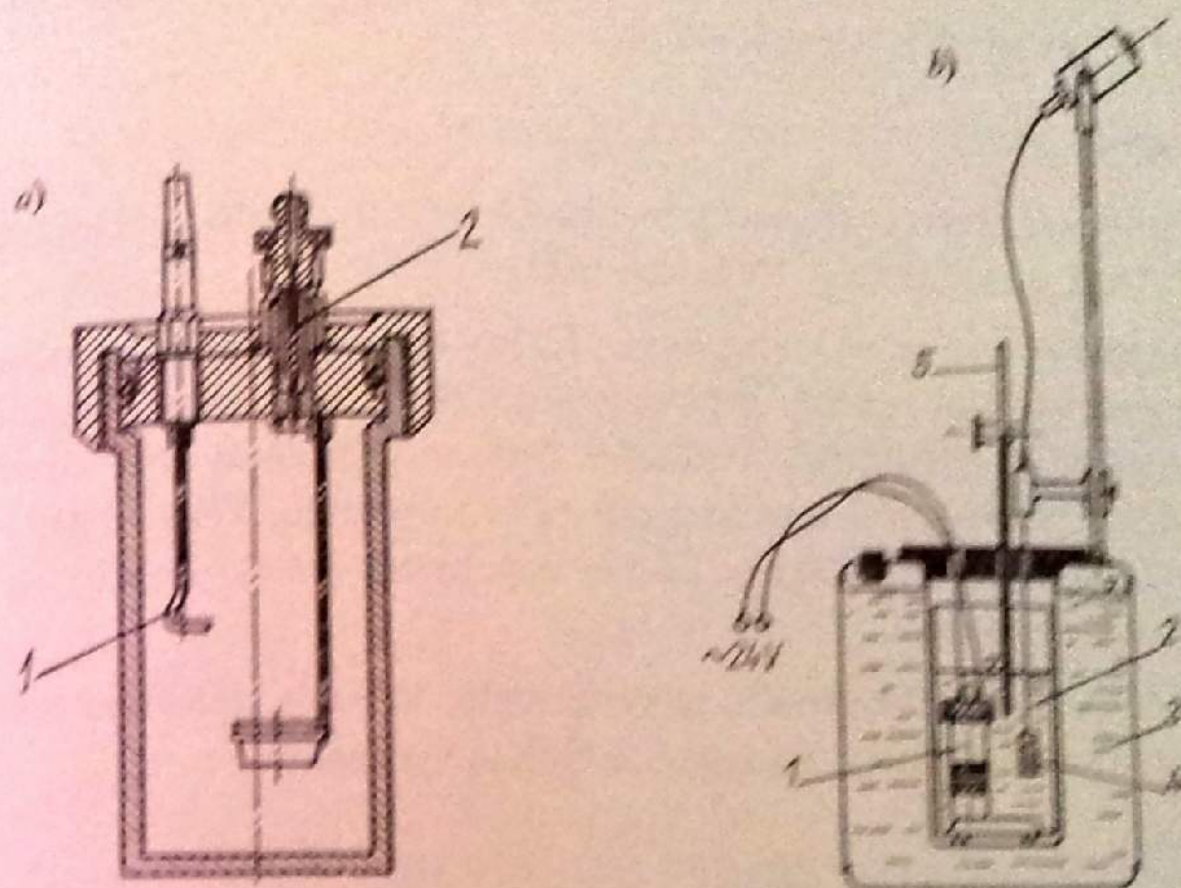
Obsah volné vody se stanoví ze vztahu

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100(\%)$$

Stejným postupem se určí vázaná voda. Jen teplota při sušení je vyšší, aby se vázaná voda uvolnila. Suší se v exikátoru za teploty 120 °C. Takto vysušený vzorek se po určení obsahu vody použije pro kalorimetrický rozbor.



Měrné spalné teplo a výhřevnost jsou definovány jako teplo, které se vyvine při dokonalém spálení jednotky hmotnosti paliva, ochladí-li se spaliny na původní teplotu paliva. Při měření měrného spalného tepla se počítá s tím, že voda obsažená v palivu i voda vzniklá reakcí při spalování kondenzují, odevzdají své výparné teplo a jsou v kapalném stavu. Při určení výhřevnosti se předpokládá, že voda zůstane ve stavu páry.



Obr. 280. Kalorimetr Karas - Šimek

*b* – sestava kalorimetru, 1 – bomba, 2 – vodní lázeň, 3 – izolační plášť, 4 – míchadlo, 5 – teploměr, *a* – bomba kalorimetru, 1 – elektroda, 2 – plášť a vypouštěcí ventil

Na obr. 280 je řez kalorimetrem Karas - Šimek a kalorimetrickou bombou. Palivo se lisuje do malých briquet, do kterých je zalínován zapalovací drátek. Palivo, které se nedá dobře briquetovat (koks) balí se do cigaretového papírku (jako „hašlerky“) a svítek se ovine zapalovacím drátkem. Konce drátku jsou navinuty na přívodné elektrody kalorimetrické bomby, do které se odměří před uzavřením 5 ml destilované vody. Bomba se připojí na kyslíkovou láhev a škrticím ventilem se do ní napustí kyslík o tlaku asi  $10^5$  Pa. Aby se z bomby odstranil vzdušný dusík, opět se náplň vypustí. Tak se bomba vypláchne tlakovým kyslíkem několikrát. Nakonec se naplní kyslíkem o správném tlaku. Ten je závislý na druhu paliva. Pro hořlá uhlí



je  $20 \cdot 10^5$  Pa, pro železná uhlí  $25 \cdot 10^5$  Pa, pro těžko spalitelná paliva, např. koks, až  $35 \cdot 10^5$  Pa.

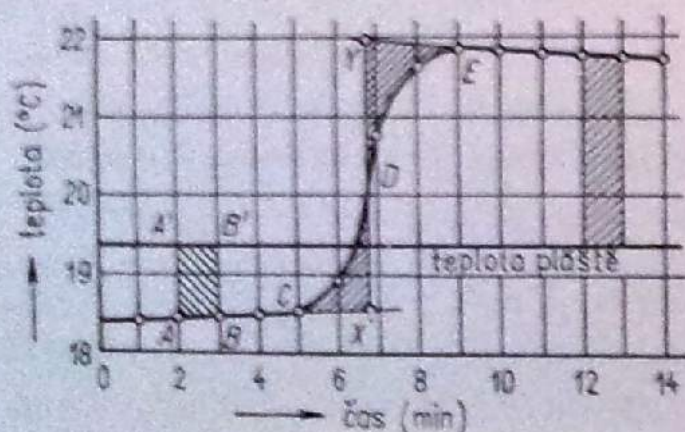
V izolálním plášti kalorimetru je destilovaná voda. Její teplota se upraví na  $20 \pm 0,5$  °C. Do nádoby kalorimetru se s přesností  $\pm 0,1$  g odváží destilovaná voda. Její hmotnost je 2 500 g. Teplota se upraví tak, aby byla o 1,5 až 2 °C nižší než teplota vody v plášti. Po vložení bomby do kalorimetrické nádoby, připojení přívodů zapalovacího proudu a zasanutí míchadla je kalorimetr připraven k měření.

### Postup měření

Po zapnutí elektrického míchadla se několik minut zhruba vyrovnává teplota. Měření je rozděleno na tři časové úseky:

1. *Počáteční úsek* je určen k stanovení výměny tepla mezi kalorimetrem a okolím při počáteční teplotě. Teplota v kalorimetru se odečítá každou minutu s přesností  $\pm 0,001$  °C. Počáteční úsek trvá 5 minut. Na konci páté minuty se palivo zapálí zapnutím elektrického proudu. Velikost zapalovacího proudu se volí tak, aby se železný zapalovací drátek přepálil nejpozději do 1 s po zapnutí.

2. *Hlavní úsek.* Během spalování se vyvíjí teplo. Vzestup teploty se opět zaznamenává každou minutu. Postupně se teplota vyrovnává.



Obr. 281. Grafické zjištění čistého vzestupu teploty

3. *Konečný úsek* slouží k stanovení výměny tepla (tepelných ztrát) při konečné teplotě. Odečítá se opět 5 minut. Před každým čtením se lehce poklepe na teploměr, aby se odstranil vliv tření. Odečtené hodnoty se zaznamenají do tabulky (viz tab. 11) a pro grafické zjištění čistého vzestupu teploty se vynesou do diagramu (obr. 281).



Tab. 11. Tabuľka pre výpočet spalného tepla tuhých palív

Úsek	Početové číslo minuty	Teplota (°C)	Celkový vzestup teploty v jednotlivých úsekoch
počiatočný	0	19,672	$\Delta t_1 = 19,690 - 19,672 = 0,018 \text{ } ^\circ\text{C}$ $d_1 = 0,003 6 \text{ } ^\circ\text{C}$
	1	19,676	
	2	19,680	
	3	19,684	
	4	19,687	
	5 zápal	19,690	
hlavný	6	20,51	$\Delta t_c = t_n - t_0 = 21,805 - 19,690 = 2,115 \text{ } ^\circ\text{C}$
	7	21,76	
	8	21,79	
	9	21,802	
	10	21,805	
konečný	11	21,804	$\Delta d_2 = 21,792 - 21,804 = -0,012 \text{ } ^\circ\text{C}$ $d_2 = -0,002 4 \text{ } ^\circ\text{C}$
	12	21,801	
	13	21,798	
	14	21,795	
	15	21,792	

Spalné teplo vzorku je

$$q_v = \frac{VH \Delta t - \sum K}{m},$$

kde VH je tzv. vodní hodnota kalorimetru, tj. teplo potrebné k ohřátí kalorimetrického systému o 1 °C. Zjišťuje se spálením paliva o známém spalném teple (např. kyseliny benzoové, salicylové) za stejných podmínek, za kterých se provádí měření;

$\Delta t$  – čistý vzestup teploty. Vypočítá se tak, že od celkového vzestupu teploty  $\Delta t_c$ , tj. rozdílu mezi teplotou na konci hlavního úseku a teplotou v okamžiku zapálení, se odečte korekce  $k$  na výměnu tepla mezi kalorimetrem a okolím (vyjadřuje tepelné ztráty během měření)

$$\Delta t = \Delta t_c - k.$$



Korekce  $k$  na výměnu tepla mezi kalorimetrem a okolím je dána vztahem

$$k = 0,5(d_1 + d_2) + (n - 1) d_2,$$

kde  $d_1$  a  $d_2$  jsou průměrné změny teploty v počátečním a konečném úseku,  
 $n$  – počet minut trvání hlavního úseku,

$\sum K$  – součet oprav.

Jde hlavně o tyto opravy:

a) oprava na teplo vzniklé spálením části zapalovacího drátku

$$K_1 = (m_1 - m_2) q_{vd},$$

kde  $m_1$  je hmotnost použitého drátku,

$m_2$  – hmotnost zbytku drátku (část drátku navinutá na elektrodách neshoří),

$q_{vd}$  – spalné teplo materiálu drátku.

Převážně se používají drátky z chemicky čistého železa (měrné spalné teplot  $q_{vd} = 6740,7 \text{ J g}^{-1}$ );

b) oprava na teplo vzniklé spálením obalového papírku

$$K_2 = m_p q_{vp},$$

kde  $m_p$  je hmotnost papírku,

$q_{vp}$  – jeho měrné spalné teplo, které se zjistí kalorimetricky;

c) oprava na zapálení elektrickým proudem. Velikost opravy se zjistí pokusem;

d) oprava na vznik kyseliny sírové. Síra v palivu shoří na oxid sírový, který se slučuje s vodou na kyselinu sírovou. Slučovací teplo  $\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$  je dosti vysoké;

$m$  – hmotnost spáleného paliva.

Čistý vzestup teploty lze zjistit také graficky. Do grafu podle obr. 281 byl zaznamenáván průběh teplot během všech tří úseků měření. Zakreslí se do něho také teplota okolí. Rozdíl pořadnic mezi přímkou znázorňující teplotu okolí a křivkou teplot značí teplotní spády v jednotlivých okamžicích, které jsou příčinou přestupu tepla.

Tepelné ztráty (výměna tepla mezi kalorimetrem a okolím) záleží podle známého vztahu na ploše, součiniteli prostupu tepla, tepelném spádu a čase

$$Q = Sk\tau \Delta t \quad (\text{J})$$



Plocha  $S$  i součinitel prostupu tepla  $k$  jsou u provedeného kalorimetru již dále neměnné. Ztráty tedy závisí na součinu teplotního spádu  $\Delta t$  a času  $\tau$ , tedy na ploše v diagramu. Plocha  $ABA'B'$ , která je omezena pořadnicemi, je úměrná ztrátám mezi čtením  $A$  a  $B$ . Protože ztráty nezáleží na tvaru křivky, ale na ploše mezi ní a přímkou danou teplotou pláště, lze nakreslit takový průběh, při kterém by ztráty byly nulové. (Aby součin byl nulový, musí se alespoň jeden z činitelů rovnat nule. Protože to nemůže být ani plocha, ani tepelný spád a součinitel prostupu, mohou být nulové ztráty jen, je-li čas  $\tau$  rovný nule.) Čára průběhu teploty v počátečním i konečném úseku se prodlouží do úseku hlavního a vede se taková pořadnice, aby trojúhelníkové plochy  $CXD$  a  $EYD$  byly stejné.

Při tomto idealizovaném průběhu teplot jsou ztráty tepla do okolí  $Q = 0$ . Proto úsek mezi body  $XY$  je hledaný čistý vzestup teploty. Měl by se shodovat s čistým vzestupem teploty, který byl zjištěn výpočtem.

Po skončení odečítání teplot a otevření bomby se spláchne kondenzát destilovanou vodou do kádinky pro event. zjištění množství vzniklé kyseliny sírové (popř. dusičné) a výpočet opravy.

#### Příklad:

Úkolem je zjistit spalné teplo hnědého uhlí. Vzorek rozdrtíme tak, aby propadal sítím s počtem ok  $900/\text{cm}^2$ . Před vylisováním briketky zvážíme zapalovací drátek. Jeho hmotnost je  $m_1 = 0,0156$  g. Vylisovaná briketka i s drátkem má hmotnost  $m_3 = 0,3578$  g. Hmotnost vzorku paliva je tedy  $m_3 - m_1 = 0,3578 - 0,0156 = = 1,3422$  g. Konce zapalovacího drátku navážeme na elektrody. Pracuje se s pinzetou a dbá se na to, aby nedošlo k otěru nebo poškození vylisované briketky. Po odvážení destilované vody, upravení její teploty, vložení bomby a připojení elektrod se zapojí míchadlo. Odečtené hodnoty jsou v tabulce 11.

Z tabulky vyplývá, že průměrný vzestup teploty v počátečním úseku byl  $d_1 = = 0,0036$  °C, v konečném úseku  $d_2 = -0,0024$  °C.

Korekce pro výpočet čistého vzestupu teploty je

$$k = 0,5(0,0036 - 0,0024) + (5 - 1) \cdot (-0,0024) = -0,009$$
 °C.

Čistý vzestup teploty byl

$$\Delta t = 2,115 + 0,009 = 2,124$$
 °C.

Abychom zjistili opravu na teplo vzniklé spálením části zapalovacího drátku, sejmeme opatrně pinzetou nespálené zbytky z elektrod a zvážíme je. Jejich hmotnost je  $0,0031$  g. Protože původní hmotnost drátku byla  $0,0156$  g, shořelo

$$0,0156 - 0,0031 = 0,0125$$
 g.

Oprava je  $0,0125 \cdot 6740,7 = 84,25$  J.



Tab. 12

Plyn: Syntiplyn z měřské sítě			Datum měření: 15. 8. 1977			
Teplota plynu: 16 °C			Barometrický tlak: 0,997 · 10 <sup>5</sup> Pa			
Teplota spalín: 18 °C			Přetlak plynu: 240 Pa			
Teplota místnosti: 19 °C			Hmotnost kondenzátu: 22,6 g			
Čtení	I. měření		II. měření		III. měření	
	<i>t<sub>p</sub></i>	<i>t<sub>o</sub></i>	<i>t<sub>p</sub></i>	<i>t<sub>o</sub></i>	<i>t<sub>p</sub></i>	<i>t<sub>o</sub></i>
1	16,54	26,18	16,50	26,18	16,40	26,04
2	16,54	26,22	16,50	26,18	16,40	26,00
3	16,54	26,24	16,48	26,15	16,40	25,98
4	16,53	26,20	16,48	26,15	16,38	25,96
5	16,53	26,24	16,47	26,14	16,38	25,92
6	16,52	26,24	16,46	26,14	16,38	25,98
7	16,52	26,22	16,46	26,12	16,38	26,02
8	16,52	26,20	16,45	26,10	16,37	26,06
9	16,52	26,16	16,45	26,10	16,37	26,10
10	16,50	26,16	16,45	26,08	16,37	26,09
Průměr:	16,53	26,21	16,47	26,13	16,38	26,01
Hmotnost ohřáté vody	4 187 g		4 215 g		4 194 g	
Ohřátí vody	9,68 °C		9,66 °C		9,63 °C	

Pro školní kalorimetr byla zjištěna vodní hodnota kalorimetru  $VH = 12\,907\text{ J}$ .  
Spalné teplo je

$$q_v = \frac{VH \Delta t - \sum c}{m} = \frac{12\,907 \cdot 2,124 - 84,25}{1,342\,2} = 20\,362\text{ J g}^{-1}.$$