

HRUBÝ ROZBOR PALIVA

STANOVENÍ SPALNÉHO TEPLA A VÝPOČET VÝHŘEVNOSTI PALIVA

Spalné teplo - množství tepla, uvolněné úplným spálením paliva v kalorimetrické tlakové nádobě v prostředí stlačeného kyslíku při teplotě 20°C, vztažené na jednotku jeho hmotnosti. Zbylými produkty jsou plynný kyslík, dusík, oxid siřičitý, oxid uhličitý, **kapalná voda** a popel.

Výhřevnost - spalné teplo, **zmenšené o výparné teplo vody**, uvolněné z paliva během hoření.

Postup měření:

Stanovení tepelné kapacity kalorimetru K (konstanta kalorimetru)

Podstata stanovení spočívá ve spálení termochemického normálu (kyselina benzoová) se známou hodnotou spalného tepla v prostředí stlačeného kyslíku v kalorimetrické tlakové nádobě, která je umístěna v kalorimetru.

Tepelná kapacita kalorimetru se vypočítá z podílu tepla uvolněného při spálení termochemického normálu a změny teploty vody v kalorimetrické nádobě.

Tableta kyseliny benzoové se zavěsí do spalovacího prostoru tlakové kalorimetrické nádoby a zapalovací drátek délky 10 až 12 cm se navine na obě elektrody. Tlaková nádoba se plní kyslíkem na přetlak 2,5 - 3 MPa.

Pro stanovení tepelné kapacity kalorimetru i vlastního stanovení Q_s se v kalorimetru odváží destilovaná H_2O .

Tepelná kapacita kalorimetru K [$J \cdot ^\circ C^{-1}$]:

$$K = \frac{Q_s \cdot m_3 + \Sigma c}{D_t - k}$$

Oprava na výměnu tepla kalorimetrického systému s okolím k:

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

d_1 průměrná změna teploty za minutu v počátečním úseku [$^\circ C$]

d_2 průměrná změna teploty za minutu v konečném úseku [$^\circ C$]

n počet minut (měření) v hlavním úseku

Q_s spalné teplo kalorimetrického normálu [$J \cdot g^{-1}$]

(kyselina benzoová: $Q_s = 26454,8 J \cdot g^{-1}$)

m_3 hmotnost navážky termochemického normálu [g]

- c_1 oprava na teplo, uvolněné spálením zapalovacího drátku [J], spalné teplo zapalovacího drátku je **6740,7 J.g⁻¹**
- c_3 oprava na teplo, uvolněné při vzniku kyseliny dusičné [J], (zanedbáme)
- $\Sigma c = c_1 + c_3$ součet oprav [J]
- k oprava na výměnu tepla kalorimetru s okolní atmosférou [°C]
- D_t celkový vzestup teploty v hlavním úseku měření [°C]

Kalorimetrické měření

Do kalorimetrické nádoby se vlije vždy stejné množství vody. Konce ventilů a elektrod mohou vystupovat při ponoření tlakové nádoby do nádoby s vodou pouze jednou třetinou nad úroveň vody.

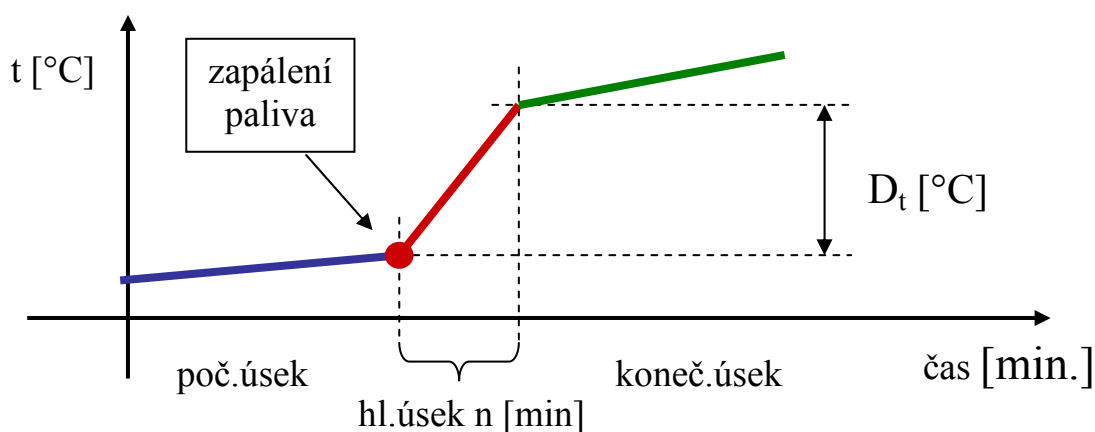
Kalorimetrická tlaková nádoba se plní kyslíkem na přetlak **2,5 až 3,5 MPa**. Do kalorimetrické nádoby se umístí míchadlo a teploměr a plášť se uzavře víkem.

Měření teploty v kalorimetru lze rozdělit do 3 úseků:

Počáteční úsek – před zapálením paliva, výpočet výměny tepla kalorimetrického systému s okolním prostředím (5 odečtů teploty po 1 min.)

Hlavní úsek - na začátku tohoto úseku se navážka elektricky zapálí, teplota se odečítá každou minutu, dokud její změny nejsou rovnoměrné. Poslední teplota před dosažením rovnoměrných změn je konečnou teplotou hlavního úseku. V hlavním úseku měření shoří navážka paliva a teplo uvolněné hořením se předá kalorimetrickému systému.

Konečný úsek - poslední teplota hlavního úseku je první teplotou konečného úseku. Konečný úsek slouží pro výpočet výměny tepla kalorimetrického systému s okolním prostředím po spálení navážky (5 odečtů teploty po 1 min.)



Závislost teploty vody v kalorimetru na čase měření

Po ukončení měření se z kalorimetru vyjme teploměr, odpojí se elektrody, vyjme se míchadlo a kalorimetrická tlaková nádoba. Opatrně se otevírá výstupní ventil a pomalu se z tlakové kalorimetrické nádoby vypouštějí vzniklé zplodiny hoření.

Stanovení spalného tepla paliva Q_s

Postup kalorimetrického měření je shodný s postupem měření při stanovení tepelné kapacity kalorimetru s tím rozdílem, že v tomto případě se v tlakové nádobě kalorimetru spaluje navážka měřeného paliva (**0,8 až 1,5 g**), nikoli kyselina benzoová.

Spalné teplo paliva se vypočítá ze známé hodnoty konstanty kalorimetru a změny teploty vody v kalorimetrické nádobě.

Spalné teplo paliva Q_s [$J \cdot g^{-1}$]:

$$Q_s = \frac{K \cdot (D_t - k) - \Sigma c}{m}$$

K	tepelná kapacita kalorimetrického systému [$J \cdot ^\circ C^{-1}$]
D_t	celkový vzestup teploty v hlavním úseku [$^\circ C$]
k	oprava na výměnu tepla s okolní atmosférou [$^\circ C$]
Σc	součet oprav [J], $\Sigma c = c_1 + c_3$ (c_3 zanedbáme)
c_1	oprava na teplo, uvolněné spálením zapalovacího drátku [J]
	(k výpočtu c_1 použijte spalné teplo zapalovacího drátku - $6740,7 J \cdot g^{-1}$)
m	hmotnost navážky analytického vzorku paliva [g]

Výhřevnost paliva Q_n [$J \cdot g^{-1}$]:

(stanovuje se u chemicky definovaného paliva)

$$Q_n = Q_s - 24,53 \cdot (W + 8,94 \cdot H_h)$$

24,53	koefficient odpovídající 1 % vody ve vzorku při teplotě $20^\circ C$ [$J \cdot g^{-1}$]
W	obsah vody v analytickém vzorku [%]
8,94	koefficient pro přepočet vodíku na vodu
H_h	obsah vodíku v analytickém vzorku [%]

Pozn.: Při tomto měření se neprovádějí titrace výplachu kalorimetrické tlakové nádoby pro zjištění obsahu kyseliny sírové, resp. dusičné.

Vzor tabulky naměřených teplot vody v kalorimetru:

Úsek měření	naměřené teploty [°C]	Výpočet vzestupu teploty [°C]
Počáteční	t0	$d_1 = (t_5 - t_0)/5$
	t1	
	t2	
	t3	
	t4	
	t5	
Hlavní	t6	$D_t = t_n - t_5$
	t7	
	t8	
	t9	
	t10(n)	
Koncový	t11	$d_2 = (t_{15} - t_{10})/5$
	t12	
	t13	
	t14	
	t15	

Požadovaný obsah protokolu :

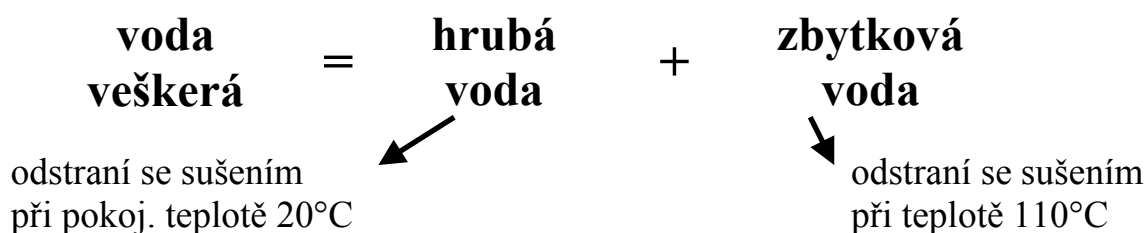
- ⇒ Druh paliva
- ⇒ Stanovení obsahu vody ve vzorku paliva (naměřené hodnoty, výpočet)
- ⇒ Stanovení obsahu popela ve vzorku paliva (naměřené hodnoty, výpočet)
- ⇒ Stanovení spalného tepla paliva
 - naměřené hodnoty a výpočet konstanty kalorimetru
 - naměřené hodnoty a výpočet spalného tepla paliva
 - grafická závislost naměřených teplot vody v kalorimetru na čase
- ⇒ Závěr

SLOŽENÍ PALIVA

$$\text{Palivo} = \text{hořlavina } h + \text{popeloviny } A + \text{voda } W$$

Stanovení obsahu vody v palivu

Pro stanovení obsahu vody v analytickém vzorku paliva se odměří minimálně 2 navážky paliva (**1g**) a současně se vloží do sušičky, kde se **suší 1 hodinu při teplotě 110°C**. Po vyjmutí se vzorky paliva nechají ochladit na teplotu okolí bez přístupu vlhkosti v exikátoru. Pro každý vzorek se vypočítá obsah vody a výsledná hodnota se určí jako průměr.



Výpočet obsahu vody:

$$W = (\Delta m / m) \cdot 100 \quad [\%]$$

úbytek hmotnosti paliva při sušení

hmotnost vzorku paliva

Stanovení obsahu popela v palivu

Obsah popela ve vzorku paliva se zjistí oxidací při teplotě **815 °C**. Pro stanovení obsahu popela v analytickém vzorku paliva se opět odměří alespoň 2 navážky paliva (**1g**) a vloží se do pece. Vzorek paliva se zahřívá na **815 °C** a při této teplotě se zpopelňuje do konstantní hmotnosti. (Z paliva uniká hydrátová voda, tzn. část popeloviny se vypaří.) Výsledná hodnota je opět průměr ze všech měření.

$$\text{Popeloviny} = \text{popel} + \text{hydrátová voda}$$

Výpočet obsahu popela:

$$A = [(m_3 - m_1) / (m_2 - m_1)] \cdot 100 \quad [\%]$$

hmotnost misky s popelem

hmotnost prázdné misky

hmotnost misky se vzorkem paliva