

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – Surowce i nośniki energii

laboratorium
(*Studia zaoczne*)

ĆWICZENIA Z TECHNOLOGII WĘGLA

Zajęcia odbywają się w laboratorium 134c, bud. F3

Ćwiczenie 1

ANALIZA TECHNICZNA PALIWI STAŁYCH

Oznaczanie zawartości wilgoci, popiołu i części lotnych

Do naturalnych paliw stałych są zaliczane palne skały pochodzenia roślinnego występujące w przyrodzie w postaci złóż torfu, węgla brunatnego, węgla kamiennego i antracytu. Wszystkie naturalne paliwa stałe zawierają, choć w różnych proporcjach, trzy główne składniki: substancję organiczną, wilgoć, substancję mineralną.

Substancja organiczna ma największą wartość użytkową jako źródło energii i surowiec do przeróbki chemicznej. Wilgoć (czyli woda zawarta w paliwie) i substancja mineralna lub produkt jej rozkładu termicznego w procesie spalania, czyli popiół, stanowią balast mało użyteczny do przemysłowego wykorzystania paliw stałych.

Badanie budowy i własności oraz ocena przydatności użytkowej różnych rodzajów paliw stałych należy do zadań analizy paliw. Podstawowe działy analizy paliw stanowią: analiza techniczna, analiza elementarna (pierwiastkowa), badania własności koksowniczych.

Do analizy technicznej zalicza się oznaczenie wilgoci, popiołu, części lotnych, ciepła spalania i wartość opałowej. Na podstawie tych oznaczeń uzyskuje się podstawowe informacje o budowie i własnościach użytkowych danego paliwa. Zawartość wilgoci i popiołu jest miarą ilości balastu w próbce paliwa. Na podstawie zawartości części lotnych określa się stopień uwęglenia, od którego zależy wartość użytkowa substancji organicznej. Oznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej stanowi podstawę oceny jakości paliwa jako surowca energetycznego – przeważająca część wydobywanych obecnie paliw stałych jest przeznaczana bezpośrednio na cele energetyczne.

Paliwa stałe charakteryzują się bardzo dużą niejednorodnością. Dlatego dla poprawności analizy podstawowe znaczenie ma właściwe pobranie i przygotowanie prób, zgodnie z zasadami statystyki matematycznej i rachunku prawdopodobieństwa. Sposób pobierania i przygotowania prób do analizy regulują precyzyjnie odpowiednie normy.

Wilgoć paliw stałych

Naturalne paliwa stałe charakteryzują się rozwiniętym układem porowatym i koloidalnym przez co mogą sorbować mniejsze lub większe ilości wody. Zawartość wilgoci w złożach paliw stałych kształtuje się następująco:

torf	70-90%
węgiel brunatny	15-70%
węgiel kamienny	1-18%
antracyt	ok. 1%

Paliwa stałe w zetknięciu się z atmosferą o określonej wilgotności i temperaturze mogą albo tracić część wilgoci własnej, albo też pobrać część wody z wilgotności atmosfery, zależnie od własnego stanu nasycenia wodą. Z biegiem czasu w ustalonych warunkach wilgotności atmosfery i temperatury ustala się równowaga adsorpcyjno-desorpcyjna, czyli oddawania i pochłaniania wody przez dane paliwo stałe. Uzyskuje ono wilgoć higroskopijną odpowiadającą tzw. punktowi higroskopijnemu. Paliwo jest wówczas w tzw. stanie powietrznosuchym, charakteryzującym się niezmiennością masy próbki w czasie.

W praktyce dokładne doprowadzenie paliwa do stanu powietrznosuchego możliwe jest tylko w przypadku węgla kamiennych i antracytów, które charakteryzują się minimalnymi wahaniami zawartości wilgoci w zakresie najczęściej występującej w Polsce wilgotności względnej atmosfery $\phi=60-70\%$. Węgiel brunatny i torf wykazują znaczne wahania wilgoci

podczas zmiany wilgotności atmosfery między 60 a 70%. Dlatego w paliwach tych można tylko mówić o zawartości wilgoci zbliżonej do stanu powietrznosuchego.

Analityczne rodzaje wilgoci

W analizie **węgla kamiennego** wyróżnia się kilka rodzajów wilgoci.

Wilgoć przemijająca W_{ex} - część wody zawartej w węglu kamiennym, którą traci on podczas suszenia na powietrzu w temperaturze otoczenia (ok. 298 K), osiągając stan przybliżonej równowagi z wilgotnością powietrza.

Wilgoć węgla powietrznosuchego W_h (zbliżona do wilgoci higroskopijnej) - woda pozostała w węglu kamiennym po osiągnięciu stanu przybliżonej równowagi sorpcyjnej z wilgotnością powietrza w temperaturze otoczenia (ok. 298 K), tj. po usunięciu wilgoci przemijającej.

Wilgoć całkowita W_t - łączna zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci węgla powietrznosuchego, obliczona w procentach w stosunku do masy węgla dostarczonego (w stanie roboczym).

Wilgoć analityczna W^a - wilgoć zawarta w próbce węgla kamiennego przeznaczonego do analizy. Dla węgla kamiennego na ogół $W^a = W_h$.

W analizie **węgla brunatnego i torfu** ze względu na znaczny wpływ wilgotności względnej atmosfery wyróżnia się jedynie **wilgoć całkowitą** W_t , czyli wilgoć zawartą w próbce dostarczonej do badań (w tzw. stanie roboczym) oraz **wilgoć w próbce analitycznej** W^a , która jest tylko zbliżona do stanu równowagi sorpcyjnej powietrznosuchej, i którą zwykle oznacza się bezpośrednio przed użyciem próbki do innych badań analitycznych.

Wilgoć w próbce analitycznej węgla (W^a) oznacza się **metodą suszarkową** przez suszenie próbki węgla powietrznosuchego w temperaturze 378-383 K (105-110°C) w suszarce elektrycznej z termostatyczną regulacją temperatury. Zawartość wilgoci w próbce oblicza się ze wzoru:

$$W^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} 100\%, \quad (1)$$

w którym: m_1 - masa naczynka z odważką paliwa przed suszeniem, g,
 m_2 - masa naczynka z odważką paliwa po suszeniu, g,
 m_3 - masa naczynka pustego, g.

Metoda suszenia w atmosferze powietrza nie może być stosowana do łatwo utleniających się paliw stałych (np. młody genetycznie węgiel kamienny i węgiel brunatny), ponieważ efekt zmiany masy spowodowany utlenianiem będzie wpływał na wynik oznaczania wilgoci. Dla tych paliw można stosować suszenie w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu) lub też **metodą destylacyjną**, polegającą na oddestylowaniu z toluenem lub ksylenem wody zawartej w odważce paliwa i pomiarze objętości oddestylowanej wody po skropleniu par.

Zawartość wilgoci oblicza się ze wzoru:

$$W^a = \frac{V}{m} 100\%, \quad (2)$$

gdzie: V – objętość oddestylowanej wody, w cm^3 ,
 m – masa próbki paliwa stałego, w g.

Substancja mineralna paliw stałych

Substancja mineralna a popiół

Wszystkie paliwa stałe naturalne i sztuczne zawierają substancję mineralną pochodzącą z pierwotnych roślin węglotwórczych oraz z materiału skalnego i gruntów, które zostały domieszane podczas procesu genezy.

Rozróżnia się substancję mineralną wewnętrzną i zewnętrzną. Pierwszą substancję stanowią związki chemiczne metalo-organiczne, takie jak sole wapniowe, magnezowe, sodowe, potasowe i in. kwasów huminowych, sole kwasów żywicznych i woskowych. Szczególnie bogate w tego typu związki są węgle brunatne ziemiste. Substancji mineralnej wewnętrznej nie można usunąć przez przeróbkę mechaniczną paliw stałych, usunięcie jej wymaga zastosowania obróbki chemicznej – wymiany jonowej, w której jony metaliczne zawarte w solach organiczno-metalicznych wymienia się na jony wodoru przez działanie kwasami mineralnymi:

Drugi rodzaj substancji mineralnej to substancja mineralna zewnętrzna zawarta w paliwach stałych w postaci mniej lub więcej jednorodnych mieszanin fizycznych z substancją organiczną oraz w postaci przerostów. W skład substancji mineralnej zewnętrznej wchodzi mieszaniny różnych minerałów z grupy krzemianów, glinokrzemianów, węglanów, siarczków, siarczanów i chlorków. Substancję mineralną zewnętrzną można usunąć w znacznym stopniu w procesach przeróbki mechanicznej (płukanie, wzbogacanie grawitacyjne, flotacja i in.), pozabawiając paliwa stałe balastu zmniejszającego wartość handlową i technologiczną tych surowców.

W skład substancji mineralnej wewnętrznej i zewnętrznej wchodzi takie pierwiastki, jak: Si, Al, Ca, Fe, S, Mg, Na, K, Mn, Ti, Sr, Cl, P, As, U (wymienione kolejno według malejącej ilości) a także wiele innych, występujących w ilościach śladowych.

Ilościowe oznaczenie pierwotnej substancji mineralnej jest bardzo trudne. W celach praktycznych oznacza się w paliwach stałych popiół, czyli nieorganiczną pozostałość po spalaniu paliwa stałego w ściśle określonych warunkach. Skład i charakter chemiczny popiołu różni się znacznie od pierwotnej substancji mineralnej, która ulega w warunkach temperaturowych spalania (utleniania) znacznym przemianom, jak np.:

- węglany rozkładają się z wydzieleniem dwutlenku węgla,
- krzemiany i glinokrzemiany tracą wodę krystalizacyjną,
- piryt i markazyt utleniają się do Fe_2O_3 , SO_2 ,
- węglan wapniowy po rozłożeniu się do tlenku wapniowego może wiązać dwutlenek siarki SO_2 powstały z utleniania pirytów (i siarki organicznej paliwa stałego) do siarczynu wapniowego CaSO_3 , który utlenia się dalej do siarczanu wapniowego CaSO_4 ,
- chlorki metali alkalicznych sublimują (ulatniają się).

Reakcje te zachodzą w temperaturach do około 1070 K (800°C), dlatego w celu uzyskania ustabilizowanej masy popiołu przyjmuje się temperaturę spopielenia równą 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$) i dostatecznie długi czas wyżarzania. Ilość popiołu jest zwykle mniejsza niż zawartość pierwotnej substancji mineralnej. Większość pierwiastków zawartych w popiele występuje w postaci tlenków.

Zawartość popiołu można oznaczać metodą powolnego spopielenia, stosowaną do wszystkich paliw, lub metodami szybkiego i bardzo szybkiego (w tlenie) spopielenia, stosowanymi do węgla kamiennego i karbonizatów.

W metodzie **powolnego spopielenia** odważone naczynko z próbką wstawia się do zimnego elektrycznego pieca mufowego i ogrzewa się go tak, aby po 30 minutach osiągnąć

temperaturę 773 K (500°C), a po następnych 30-50 minutach 1088 ± 10 K (815 ± 10°C). W tej temperaturze pozostawia się próbkę przez 90 minut. Następnie naczynko wyjmuje się z pieca, oziębia do temperatury otoczenia i waży na wadze analitycznej. Ilość popiołu w próbce analitycznej A^a oblicza się w procentach:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100\%, \quad (3)$$

gdzie:

m_1 – masa pustego naczynka, w g,

m_2 – masa naczynka z próbką paliwa stałego, w g,

m_3 – masa naczynka z pozostałością po spopieleniu próbki paliwa stałego, w g.

W metodzie **szybkiego spopielania** naczynko z próbką paliwa stałego umieszcza się na brzegu nagrzanego pieca i po 10 minutach przesuwa stopniowo do strefy właściwego żarzenia, w której pozostawia się próbkę przez 35 minut.

W metodzie **bardzo szybkiego spopielania** – próbkę wprowadza się stopniowo do nagrzanego pieca muflowego (tak, jak w metodzie szybkiego spopielania), a następnie po zamknięciu drzwiczek pieca, wprowadza się do niego tlen. Spopielanie w tych warunkach trwa 10 minut.

Części lotne

Części lotne są procentowym ubytkiem masy próbki analitycznej paliwa stałego, powstałym podczas ściśle określonego ogrzewania próbki bez dostępu powietrza (odgazowania), w naczynku o znormalizowanym kształcie, w piecu elektrycznym o temperaturze 1123 K (850°C), pomniejszonym o procentową zawartość wilgoci:

$$V^a = \frac{\Delta m}{m} 100 - W^a, \quad (4)$$

gdzie: V^a – ilość części lotnych próbki analitycznej, %,

Δm – ubytek masy, g,

m – masa próbki analitycznej, g,

W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %.

Oznaczenie części lotnych należy do typowo umownych oznaczeń analitycznych. Na wartość oznaczenia wpływa uziarnienie i masa próbki analitycznej, kształt naczynka i sposób ogrzewania do zadanej temperatury.

Części lotne należą do bardzo charakterystycznych cech paliw stałych, zawartość części lotnych jest podstawowym parametrem uwęglenia. Złożone są one z produktów gazowych i par smołowych, tworzących się wskutek termicznego rozkładu paliwa stałego bez dostępu powietrza. Ilość części lotnych maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia paliwa stałego. Ma to związek ze zmianami w budowie organicznej substancji węglowej w procesie uwęglenia, zmniejszeniem zawartości heteroatomów oraz zwiększającym się udziałem odpornego termicznie aromatycznego rdzenia jednostek strukturalnych kosztem części peryferyjnej.

Ilość części lotnych V^{daf} w paliwach stałych mieści się w następujących granicach:

węgle brunatne	45-70%
węgle kamienne	14-45%
antracyty	1-14%
półkoks	4-15%
koks	1-5%

Ilość części lotnych ma także znaczenie do oceny przydatności energetycznej paliwa. Paliwa o dużej ilości części lotnych dają podczas spalania długi płomień oraz wymagają doprowadzenia dodatkowych ilości powietrza w celu zupełnego bezdymnego spalania.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Analizę techniczną wykonujemy na próbce węgla rozdrobnionej do ziarna < 0,2 mm (próbka analityczna 0,2).

Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

1. Suszarka elektryczna zapewniająca utrzymanie temperatury 378-383 K (105-100°C).
2. Elektryczny piec mufłowy z termoregulatorem umożliwiającym utrzymanie temperatury 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$).
3. Elektryczny piec mufłowy z termoregulatorem o takiej pojemności cieplnej, aby ogrzany do temperatury 1123 ± 10 K ($850 \pm 10^\circ\text{C}$), po włożeniu do niego chłodnych tygli, zapewnił ponowne osiągnięcie temperatury 1123 K (850°C) w ciągu 3-4 min.
4. Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0002 g.
5. Dwa naczynka wagowe szklane o średnicy około 50 mm z doszlifowanymi pokrywkami (w ekcykatorze).
6. Dwa naczynka porcelanowe prostokątne (o znormalizowanych wymiarach) wyprażone do stałej masy (w ekcykatorze).
7. Dwa walcowe tygielki porcelanowe z pokrywkami o znormalizowanych wymiarach wyprażone do stałej masy (w ekcykatorze).
8. Podstawa do tygli wykonana z materiału ogniotrwałego.
9. Szczypce laboratoryjne.
10. Płytki ceramiczne.

Oznaczenie zawartości wilgoci analitycznej metodą suszarkową

Puste szklane naczynka wagowe zważyć wraz z pokrywkami na wadze analitycznej. Do każdego naczynka wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ węgla, rozprowadzić go równą warstwą na dnie naczynka, przykryć naczynko pokrywką i zważyć. Następnie włożyć naczynka do suszarki ogrzanej do 378-383 K ($105-110^\circ\text{C}$). Podczas suszenia pokrywkę naczynka powinna być uchylona lub położona obok. Suszenie odważki powinno trwać co najmniej 30 min. Po upływie tego czasu naczynko przykryć pokrywką, wyjąć z suszarki i włożyć do ekcykatora. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć naczynko, uchylając uprzednio na chwilę pokrywkę. Następnie wykonać suszenie kontrolne (30 min) i w razie potrzeby powtarzać je aż do uzyskania stałej masy o dokładnością do $\pm 0,001$ g. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość wilgoci w próbce analitycznej obliczyć w procentach ze wzoru (1).

Oznaczenie popiołu metodą szybkiego spopielenia

Prostokątne naczynka porcelanowe zważyć puste na wadze analitycznej. Do każdego naczynka wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ węgla pobranego z 2-3 miejsc na różnej głębokości próbki. Węgiel rozprowadzić po całej powierzchni dna naczynka, zważyć. Naczynka z węglem umieścić na brzegu komory pieca ogrzanego do 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$) i pozostawić w tym położeniu przez 10 minut. Następnie naczynka przesuwają stopniowo z prędkością około 2 cm/min do strefy właściwego żarzenia pieca. Gdy wszystkie naczynka znajdą się w strefie właściwego żarzenia, piec zamknąć i naczynka pozostawić w temperaturze 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$) przez 35 minut. Po zakończeniu prażenia naczynka wyjąć z pieca, pozostawić przez 5 minut na powietrzu, wstawić do ekcykatora i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej

zważyć. Przeprowadzić przez 15 min prażenie kontrolne i w razie potrzeby powtarzać je tak długo, aż różnica mas po dwóch kolejnych ważeniach będzie mniejsza niż 0,001 g. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g.

Popiół A^a w próbce analitycznej węgla obliczyć w procentach wg wzoru (3).

Oznaczenie zawartości części lotnych

Puste tygły porcelanowe z pokrywkami zważyć na wadze analitycznej. Do każdego tygła wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ badanego węgla pobranego co najmniej w trzech porcjach z różnych miejsc próbki analitycznej. Napełnione tygły zważyć z pokrywkami, po czym powierzchnię węgla w tygły wyrównać, postukując lekko dnem tygła o twardą powierzchnię. Tygły przykryć pokrywkami i umieścić w piecu ogrzonym do temperatury 1123 K (850°C) w strefie jednostajnego żarzenia i natychmiast zamknąć piec. Po włożeniu podstawki z tyglami piec powinien osiągnąć temperaturę $1123 \pm 10 \text{ K}$ ($850 \pm 10^\circ\text{C}$) w ciągu 3-4 minut i utrzymać ją do końca prażenia. Jeżeli piec nie osiągnie wymaganej temperatury w ciągu 4 minut, oznaczenie powtórzyć. **Tygły prażyć przez 7 minut, licząc od chwili zamknięcia pieca.** Następnie wyjąć z pieca podstawkę z tyglami, pozostawić na powietrzu przez 5 minut, po czym tygły przenieść do ekcykatora i pozostawić do ochłodzenia do temperatury pokojowej, w miarę możliwości nie dłużej niż 30 minut od chwili wyjęcia z pieca. Po ochłodzeniu tygły z zawartością zważyć. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g.

Części lotne w próbce analitycznej węgla V^a obliczyć wg wzoru (4).

Przedstawienie wyników

W wynikach należy podać zawartość w badanej próbce analitycznej węgla kamiennego wilgoci, popiołu i części lotnych. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń spełniających wymagania co do różnicy między wynikami zaokrągloną do 0,1%.

Oznaczoną ilość popiołu przeliczyć dodatkowo na substancję suchą A^d wg wzoru:

$$A^d = A^a \frac{100}{100 - W^a}$$

W przypadku części lotnych podać również wynik w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową (V^{daf}) wg wzoru:

$$V^{daf} = V^a \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$$

gdzie: W^a – wilgoć analityczna, %,
 A^a - popiół w próbce analitycznej, %,

Ćwiczenie 2

OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ WĘGLA

Ciepło spalania i wartość opałowa

Ciepło spalania jest to ilość ciepła, która wydziela się podczas całkowitego spalania paliwa stałego w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu, na jednostkę masy paliwa. Końcowymi produktami są: tlen, azot, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, woda w stanie płynnym i popiół - oziębione do temperatury pokojowej.

Wartość opałowa paliwa stałego jest to ciepło spalania pomniejszone o ciepło parowania wody, wydzielonej podczas spalania z paliwa i powstałej z wodoru zawartego w paliwie.

Przy pomiarze kalorymetrycznym 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 - mówimy wówczas o wartości opałowej.

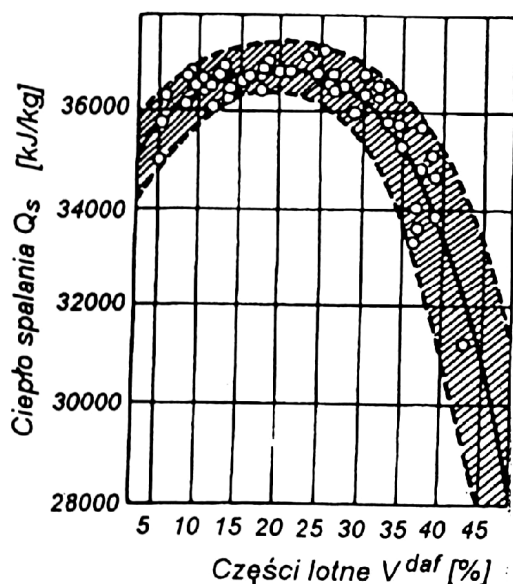
Ciepło spalania danego paliwa w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy, będące w przybliżeniu ciepłem spalania substancji organicznej paliwa, zależy przede wszystkim od składu elementarnego tej substancji oraz, w nieznacznym stopniu, od rodzaju występujących wiązań chemicznych.

Z pierwiastków wchodzących w skład substancji organicznej paliw największy udział w ciepłe spalania mają węgiel i wodór – pierwiastek C jako występujący w największej procentowej ilości, a pierwiastek H jako wykazujący największe ciepło spalania. Tlen natomiast, którego udział w budowie substancji organicznej węgla może także być znaczny (zwłaszcza w przypadku węgla brunatnych i nisko uwęglonych węgla kamiennych), spełnia rolę odmienną, a mianowicie zmniejsza ciepło spalania.

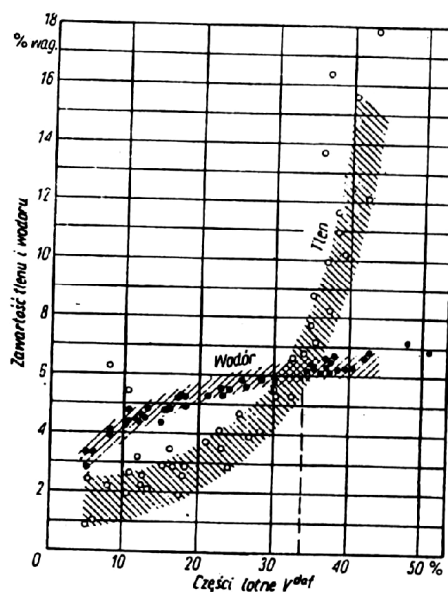
W typowych węglach kamiennych, w miarę postępującego wzrostu ich uwęglenia, obserwuje się charakterystyczne zmiany składu elementarnego, co ma bezpośredni związek z wielkością ciepła spalania tych węgla.

Na rysunku 1 podano zależność ciepła spalania węgla od stopnia ich uwęglenia (wyrażonego zawartością części lotnych). Widoczne jest, że największe ciepło spalania odpowiada węglom zajmującym środkową pozycję w szeregu uwęglenia. Staje się to zrozumiałe po rozważeniu zmian zachodzących w składzie pierwiastkowym węgla kamiennych w procesie uwęglenia (rys. 2). Małe ciepło spalania węgla nisko uwęglonych, wynika z tego, że w węglach tych, dla ustalonej zawartości wodoru, zawartość pierwiastka węgla jest mniejsza niż w węglach pozostałych, zawartość tlenu jest natomiast duża.

Po przejściu do węgla średnio uwęglonych zawartość wodoru pozostaje prawie bez zmian, zwiększa się natomiast zawartość węgla pierwiastkowego i wydatnie zmniejsza się zawartość tlenu, co łącznie powoduje silny wzrost ciepła spalania. Dalsze uwęglenia jest połączone nadal ze zwiększeniem się zawartości węgla pierwiastkowego, jednak zawartość tlenu pozostaje prawie stała, zmniejsza się natomiast wyraźnie zawartość wodoru. W rezultacie ciepło spalania węgla wysoko uwęglonych i antracytów jest mniejsze od ciepła spalania węgla koksujących, w których zawartość tlenu jest już znacznie zmniejszona (i proporcjonalnie zwiększona jest zawartość węgla pierwiastkowego), a zawartość wodoru jest jeszcze duża.



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



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

Zasada oznaczenia ciepła spalania

Zasada oznaczenia ciepła spalania metodą kalorymetryczną polega na dokładnym zmierzeniu ilości ciepła wydzielonego podczas spalania znanej ilości paliwa w bombie kalorymetrycznej (a więc 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 odpowiednich poprawek, uwzględniających dodatkowe efekty cieplne związane z wymianą ciepła z otoczeniem, skorygowany przyrost temperatury mnoży się przez stałą K , czyli przez pojemność cieplną całego układu kalorymetrycznego. Od tak obliczonej ilości ciepła odejmuje się ciepło syntezy i rozpuszczania utworzonych w procesie spalania kwasów: siarkowego i azotowego, których ilość oznacza się w sposób miareczkowy.

Wprowadzenie poprawki na ciepło syntezy i rozpuszczania tych kwasów jest podyktowane tym, że spalanie paliwa w palenisku pod normalnym ciśnieniem prowadzi do otrzymania z siarki i azotu zawartych w tym paliwie dwutlenku siarki SO_2 , tlenków azotu NO_x i wolnego azotu N_2 . Bardziej drastyczne natomiast warunki spalania panujące w bombie kalorymetrycznej powodują dalej idące utlenienie, w wyniku czego otrzymuje się następnie wspomniane kwasy, co wiąże się z dodatkowymi efektami cieplnymi.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Oznaczenie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej wykonuje się zgodnie z Polską Normą PN-81/G-04513.

Aparatura i przyrządy

- a) Bomba kalorymetryczna ze stali kwasoodpornej, z głowicą, w której zamocowane są dwie elektrody (izolowana i nie izolowana) oraz dwa zawory - do doprowadzania tlenu i do odprowadzania spalin.
 - b) Naczynie kalorymetryczne z nierdzewnego metalu o odpowiednich wymiarach.
 - c) Płaszcz kalorymetru w postaci naczynia o podwójnych ściankach i podwójnym dnie, zamknięty pokrywą.
- W warunkach równowagi przy 25°C prędkość **zmiany temperatury w kalorymetrze nie powinna przewyższać 0,0005°C/min.**
- d) Mieszadło mechaniczne; liczba obrotów mieszadła powinna zapewnić wyrównanie temperatury wody w kalorymetrze w czasie 5 - 10 minut od chwili zapalenia odważki paliwa.
 - e) Termometr umożliwiający odczytanie temperatury (za pomocą lupy) z dokładnością 0,002 °C.
 - f) Butla z tlenem sprężonym.
 - g) Tygiel kwarcowy, platynowy lub ze stali nierdzewnej.
 - h) Stalowy drut oporowy o średnicy 0,1 mm do zapalania odważki paliwa.
 - i) Waga analityczna.

Pojemność cieplna kalorymetru (K)

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

Pojemność cieplną oznacza się spalając substancję wzorcową, 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.

Wartość pojemności cieplnej kalorymetru K podaje prowadzący.

Przygotowanie próbki, zestawienie aparatury

- Zważyć tygiel na wadze analitycznej.
- Otrzymaną do analizy próbkę węgla (próbka analityczna o uziarnieniu <0,2 mm) dokładnie wymieszać, a następnie z kilku miejsc pobrać odważkę o łącznej masie 0,8 - 1,2 g, wsypać do tygla i zważyć. Masa próbki powinna być taka, aby wzrost temperatury wody wynosił 1,5 - 2°C.
- Tygiel umieścić w uchwycie elektrody.
- Zważyć 10 - 12 cm drutu oporowego. W środkowej części drutu wykonać trzy zwoje i zanurzyć je w węglu. Końce drutu zamocować na elektrodach bomby.
- Do bomby wlać 5 cm³ wody destylowanej. Głowicę bomby z tygłem i odważką połączyć szczelnie z korpusem bomby.
- Bombę napełnić tlenem do ciśnienia 2,5 MPa - **wykonuje prowadzący!**

- Naczynie kalorymetryczne z wodą zważyć (masę podaje prowadzący) i ustawić centrycznie w płaszczu kalorymetru. Do naczynia wstawić bombę i połączyć elektrody bomby z przewodami elektrycznymi. Zamknąć pokrywę.

Wykonanie pomiaru.

Włączyć zasilanie i pozostawić układ na 10 minut, po tym czasie włączyć start..

Właściwy pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: początkowego, głównego i końcowego.

- Okres początkowy trwający 5 minut , po tym czasie automatycznie włącza się zapłon..
- Okres główny trwający od chwili zapalenia próbki do ustalenia się (lub obniżania) temperatury.
- Okres końcowy trwający 5 minut.

Po zakończeniu pomiaru układ należy rozmontować, bombę wyjąć , wytrzeć i ostrożnie wypuścić gazy spalinowe (**prowadzący**). Zdjąć głowicę i sprawdzić czy nastąpiło całkowite spalanie, następnie zważyć nie spalone części drutu. Bombę wymyć.

Z aparatu odczytać wyniki analizy: K , T_1, T_2, T_3, T_4, n . **Nie odczytywać Q – jest to wartość przybliżona** (obliczona przy założeniu, że spalono 1g substancji i nie uwzględnia poprawek).

Obliczanie wyników

Ciepło spalania węgla w stanie analitycznym (Q_s^a) obliczamy w J/g wg wzoru:

$$Q_s^a = \frac{K \cdot (D_t - k) - c}{m} \quad (1)$$

w którym:

- K – pojemność cieplna kalorymetru, $J^\circ C$,
- D_t – ogólny przyrost temperatury okresu głównego, $^\circ C$,
- k – poprawka na wymianę ciepła z otoczeniem, $^\circ C$,
- c – suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J ,
- m – masa odważki paliwa

Ogólny przyrost temperatury okresu głównego obliczyć wg wzoru:

$$D_t = T_3 - T_2$$

w którym:

- T_3 – ostatni odczyt temperatury okresu głównego, $^\circ C$,
- T_2 – ostatni odczyt temperatury okresu początkowego, $^\circ C$.

Poprawkę na wymianę ciepła z otoczeniem obliczyć wg wzoru:

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

gdzie:

- n – ilość odczytów okresu głównego
- d_H – średni przyrost temperatury na 1 minutę w okresie początkowym
- d_K – średni przyrost temperatury na 1 minutę w okresie końcowym

Suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne (c):

$$c = c_1 + c_2 + c_3$$

gdzie:

c_1 – poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu oporowego,

c_2 – poprawka na ciepło powstające przy tworzeniu się kwasu azotowego,

c_3 – poprawka na ciepło powstające przy tworzeniu się kwasu siarkowego.

Jeżeli znana jest zawartość siarki w badanej próbce paliwa ciepło spalania oblicza się wg wzoru:

$$Q_s^a = \frac{K \cdot (D_t - k)(1 - \frac{f}{m})}{m} - c_j \quad (2)$$

w którym:

f - współczynnik; dla węgla i brykietów z węgla $f = 0,0015$,

c_j - suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J/g

- pozostałe symbole jak w poprzednim wzorze.

Sumę poprawek c_j obliczyć wg wzoru:

$$c_j = \frac{c_1}{m} + 94,6 \cdot S_t^a$$

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

94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% siarki, J/g.

$$c_1 = 6741 \text{ J/g}$$

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch zgodnych oznaczeń.

Obliczanie wartości opałowej paliwa

Wartość opałową paliwa stałego w stanie analitycznym (Q_i^a) obliczyć w kJ/kg wg wzoru:

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42 (W^a + 8,94 H^a) \quad (3)$$

w którym:

Q_s^a – ciepło spalania paliwa,

24,42 – ciepło parowania wody w temperaturze 25 °C odpowiadające 1% wody w paliwie,

W^a – zawartość wilgoci w próbce, %

8,94 – współczynnik przeliczenia zawartości wodoru na wodę,

H^a – zawartość wodoru w próbce analitycznej.

Uwagi:

- Ćwiczenie wykonujemy bez oznaczania ilości utworzonych kwasów (siarkowego i azotowego) i obliczania odpowiednich poprawek.
- Ciepło spalania obliczamy wg wzoru (2).
- Zawartość siarki i wodoru w analizowanej próbce poda prowadzący ćwiczenia.

Ćwiczenie 3

OZNACZENIE ZDOLNOŚCI SPIEKANIA I WSKAŹNIKA WOLNEGO WYDYMANIA WĘGLA

Własności koksownicze węgla

Węgiel kamienny w czasie ogrzewania bez dostępu powietrza (odgazowania) ulega rozkładowi termicznemu z wydzieleniem produktów ciekłych i gazowych oraz utworzeniem stałej pozostałości - koksu. Własności koksu zależą od rodzaju węgla (stopnia uwęglenia), z którego został otrzymany. Tylko pewne typy węgla kamiennych, same lub w mieszankach, dają koks gruboziarnisty, wytrzymały mechanicznie i nadający się do celów hutniczych, odlewniczych bądź opałowych. Na podstawie jakości stałej pozostałości po odgazowaniu węgle podzielono na spiekające i niespiekające.

Zasadniczą cechą węgla spiekających jest zdolność do przechodzenia, przy odpowiednio szybkim ogrzewaniu bez dostępu powietrza, w **stan plastyczny** (stan półpłynnej, ciastowatej masy) utrzymujący się w pewnym zakresie temperatury. Poszczególne ziarna węgla skleją się, co przy dalszym wzroście temperatury prowadzi do wytworzenia brył koksu, którego własności zależą od typu węgla i warunków odgazowania.

Równocześnie ze zjawiskiem topnienia i tworzenia masy plastycznej przebiega rozkład termiczny pewnych składników węgla z wydzieleniem par i gazów. Lotne produkty wydzielające się w fazie plastycznej wydymają półpłynną masę koksowanego węgla, nadając koksovi strukturę porowatą; stopień wydymania zależy od płynności masy plastycznej węgla.

Temperatury stanu plastycznego leżą w zakresie 350 - 500 °C. W przypadku, kiedy masa węglowa ma możliwość swobodnego wydymania, mówimy o tzw. **wolnym wydymaniu**. Jeżeli ogrzewanie węgla wydymającego odbywa się w stałej objętości, np. w komorze koksowniczej, na ściany komory będzie wywierane ciśnienie, zwane ciśnieniem rozprężania. Ciśnienie to jest do pewnego stopnia pożądane ponieważ umożliwia przepojenie nietopniejących składników koksowanej mieszanki składnikami topniejącymi (bitumicznymi), a tym samym homogenizację masy. Węgle o bardzo wysokim ciśnieniu rozprężania uważane są za niebezpieczne.

Po przejściu przez stan plastyczny ogrzewana masa została się w półkoks (temperatura resolidacji wynosi około 500 °C), a przy dalszym ogrzewaniu tworzy się koks. Wydzielające się w tej fazie odgazowania lotne produkty rozkładu termicznego tworzą pęknięcia i rysy w stałym półkoksie, następuje również kurczenie się półkoksu i koksu.

Węgle wykazujące zdolność do przechodzenia w stan plastyczny zajmują środkową pozycję w szeregu uwęglenia węgla kamiennych i nazywane są węglami koksowymi.

Jeśli ziarna węgla koksowego zmiesza się z ziarnami substancji niereaktywnej, np. piasku lub antracytu, nastąpi w fazie plastycznej zlepianie ziaren tej substancji półpłynną masą węglową, a przy dalszym ogrzewaniu i rozkładzie masy węglowej powstanie koks, którego wytrzymałość mechaniczna uzależniona jest od **zdolności spiekania** danego węgla.

Charakterystyczne zmiany zachodzące w węglu podczas tworzenia się koksu van Krevelen przedstawia następująco:

Węgiel		Stan plastyczny		Półkoks
Stan przed mięknięciem	Mięknienie i pęcznienie pierwotne	Pęcznienie	Zestalenie się	Stan resolidacji
	Pierwotny stan karbonizacji			Wtórny stan karbonizacji

Oznaczenie zdolności spiekania metodą Rogi i wskaźnika wolnego wydymania

Zdolność spiekania (spiekalność) jest charakterystyczną cechą pozwalającą na szybkie odróżnienie węgla koksowych od niekoksowych. Węgiel spiekalny to taki, który ogrzewany bez dostępu powietrza do temperatury ponad 500°C daje pozostałość spieczoną nie rozsypującą się. W Polsce spiekalność węgla oznacza się metodą Rogi, w krajach anglosaskich stosowana jest metoda Gray-Kinga, polegająca na karbonizacji próbki rozdrobnionego węgla w znormalizowanych warunkach, do temperatury 600°C i porównaniu kształtu otrzymanego koksu z fotografią kokсів wzorcowych określonych symbolami literowymi.

Oznaczenie spiekalności metodą Rogi polega na zbadaniu wytrzymałości mechanicznej koksu tygielkowego, otrzymanego przez odgazowanie w temperaturze 850°C, w czasie 15 min mieszanki 1 g węgla z 5 g wzorcowego antracytu. Mieszanka jest karbonizowana pod stałym naciskiem w tygielku porcelanowym o znormalizowanych wymiarach. Otrzymany koksik waży się (Q) i przesiewa przez sito o oczkach 1mm, a pozostałość na sicie poddaje się trzykrotnemu pięciominutowemu *bębnowaniu* w specjalnym urządzeniu (bęben Rogi).

Po trzykrotnym bębnowaniu i trzykrotnym odsiewaniu i ważeniu oblicza się liczbę spiekania Rogi (RI - Roga Index) z wzoru:

$$RI = \frac{100}{3Q} \left[\frac{a+d}{2} + b + c \right] \quad (1)$$

gdzie:

Q - masa próbki po koksowaniu

a - masa próbki na sicie przed pierwszym bębnowaniem

b - masa próbki na sicie po pierwszym bębnowaniu

c - masa próbki na sicie po drugim bębnowaniu

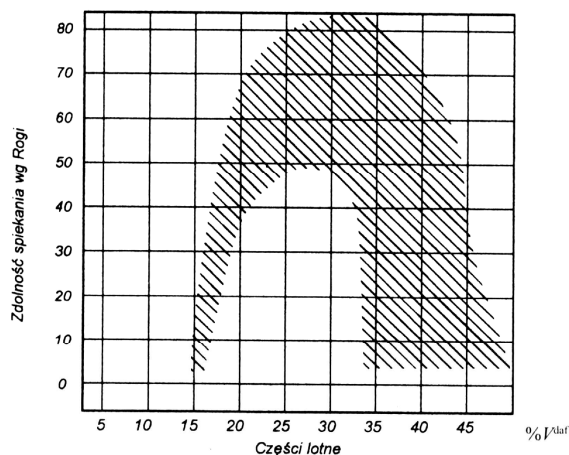
d - masa próbki na sicie po trzecim bębnowaniu

Teoretyczne wartości RI wynoszą od 0 do 100, w praktyce najlepiej spiekalne węgle mają RI około 85. Przyjmuje się następujący podział węgla pod względem spiekalności:

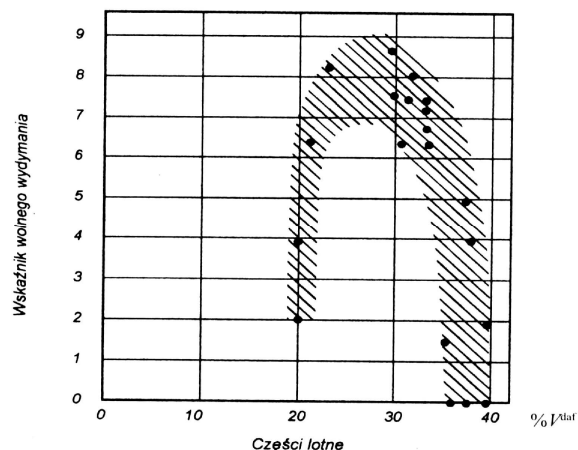
węgle niesiekalne.....	0
węgle bardzo słabo siekalne.....	do 20
węgle słabo siekalne.....	20 - 30
węgle średnio siekalne.....	30 - 40
węgle dobrze siekalne.....	40 - 60
węgle bardzo dobrze siekalne.....	powyżej 60

Zależność zdolności spiekania węgla (wg Rogi) od zawartości części lotnych przedstawiono na rysunku 3.

Własności wydymania węgla określa się na podstawie oznaczenia wskaźnika wolnego wydymania (SI - Swelling Index). Oznaczenie polega na ogrzewaniu 1 g węgla w tygielku kwarcowym w warunkach ściśle znormalizowanych do 820°C i na porównaniu zarysu otrzymanego koksiku z profilami wzorcowymi o SI od 1 do 9. Węgle o dobrych własnościach koksowniczych mają SI powyżej 4. Zależność wskaźnika SI od zawartości części lotnych węgla pokazano na rysunku 4.



Rys.3 Zależność zdolności spiekania węgla od zawartości części lotnych



Rys.4 Zmiany wskaźnika wolnego wydymania.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Oznaczenie zdolności spiekania metodą Rogi

Oznaczenie wykonuje się zgodnie z Polską Normą PN-81/G-04518.

1. Do zważonego tygla wsypać 1g węgla (próbka analityczna 0.2S) i 5g antracytu wzorcowego (parametry antracytu są ściśle określone w wymienionej normie). Zawartość tygla mieszać dokładnie przez 2 min mieszadłem, następnie powierzchnię mieszanki wyrównać i nie wstrząsając tygłem nałożyć na nią obciążnik stalowy. Całość umieścić na 30 s w urządzeniu do prasowania. Podczas nacisku obciążnik nie powinien dotykać ścianek tygla.
2. Tygiel z mieszanką i obciążnikiem przykryć pokrywką i umieścić w piecu ogrzanym do temperatury $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$. Po zamknięciu pieca powinien osiągnąć ponownie temperaturę $850 \pm 15^{\circ}\text{C}$ w ciągu 5 minut. Po **15 minutach** od chwili wstawienia tygla do pieca, tygiel wyjąć i zostawić do ochłodzenia (około 45 min).
3. Z mieszanki zdjąć obciążnik i strącić do tygla ziarna koksu przyczepione do obciążnika. Tygiel z zawartością zważyć, następnie zawartość wysypać na sito z oczkami okrągłymi o średnicy 1mm. Większe kawałki przenieść pincetą z powrotem do tygla, a resztę przesiać ręcznie. Pozostałość na sicie (odsiew) zważyć, następnie zawartość tygla przenieść do bębna i zamknąć pokrywę. Bębnowanie prowadzić przez 5 min, po otwarciu bębna przenieść zawartość na sito, przesiać, odsiew przenieść do tygla i zważyć. Bębnowanie i przesiewanie wykonać jeszcze dwukrotnie.
4. Obliczyć zdolność spiekania węgla wg wzoru (1).

Wszystkie ważenia należy wykonywać na wadze technicznej z dokładnością do 0,01g

Oznaczenie wskaźnika wolnego wydymania

Oznaczenie wykonujemy w piecu elektrycznym, zgodnie z Polską Normą PN - 81/G-04515. Zgodnie z wymogami normy, piec elektryczny stosowany do oznaczenia powinien być nastawiony tak, aby w ciągu 90 s temperatura dna tygla wzrosła do $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$, a w ciągu **150s, licząc od początku ogrzewania**, osiągnęła temperaturę $820 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Do ustawienia parametrów pieca używa się pustego tygla zaopatrzonego w pokrywkę z otworem na

termoparę.

***Piec używany do ćwiczenia jest prawidłowo nastawiony
i nie wymaga regulacji!***

1. Próbkę analityczną 0,2S wymieszać starannie, a następnie odważyć w tyglu 1,00-1,01g. Wyrównać powierzchnię węgla w tyglu przez dwunastokrotne lekkie uderzenie nim z wysokości około 5 mm o twardą powierzchnię, po czym nakryć tygiel pokrywką bez otworu.
2. Tygiel z odważką umieścić w nagrzanym piecu . Ogrzewać próbkę tak długo (nie krócej jednak niż 150 s), aż przestaną się wydzielać lotne produkty termicznego rozkładu węgla. Po zakończeniu ogrzewania wyjąć z pieca tygiel z koksikiem, ochłodzić go do temperatury pokojowej i wyjąć koksik.
3. Otrzymany koksik porównać z zarysami wzorcowymi i wyznaczyć wskaźnik wolnego wydymania węgla. Koksy niespieczone i słabo spieczone ocenić na podstawie cech charakterystycznych zestawionych w tablicy w normie. Odpowiednia Polska Norma będzie dostępna w czasie wykonywania ćwiczenia.