

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Technologii Chemicznej

## Ćwiczenie nr 2

Oznaczanie wartości opałowej paliw gazowych.

Lublin

## 5.2. Oznaczanie wartości opałowej paliw gazowych

### 5.2.1. Paliwa

#### Podział paliw

Głównym źródłem energii cieplnej dla wielu procesów technicznych są paliwa. Pod pojęciem paliwa tradycyjnie rozumiemy masowo występujące w przyrodzie lub otrzymane sztucznie substancje, składające się głównie z węgla i wodoru, stosowane do otrzymywania energii cieplnej przez spalanie. Powstałe ciepło zużywane jest bądź to do bezpośredniego prowadzenia operacji i procesów jednostkowych oraz wykorzystywania w celach komunalnych, bądź też przekształca się je na inne rodzaje energii, na przykład, mechaniczną czy elektryczną.

W związku z rozwojem nowych gałęzi techniki, termin paliwo zaczął być stosowany w bardziej szerokim sensie i rozprzestrzenił się na wszystkie materiały będące źródłem energii, na przykład, paliwo atomowe, paliwo metaliczne czy paliwo raketowe. Dla tych paliw specjalnych, specyficzny charakter paliwa ujęty został w jego nazwie.

W ostatnim czasie do paliw zaliczono również grupy substancji powstających w wyniku przetwarzania odpadów zawierających części organiczne, to jest: odpadów komunalnych, osadów ściekowych, gnojowicy. Nazywane są one paliwami odpadowymi albo alternatywnymi. Do tej grupy paliw należy biogaz oraz paliwa stałe wytwarzane ze zbrykietowanych części palnych odpadów komunalnych. Wykorzystanie tego typu paliw jest związane z podejmowaniem w ostatnim czasie działań zmierzających do odzysku energii znajdującej się w odpadach.

Wszystkie paliwa naturalne mogą być wyjściowym źródłem surowcowym do otrzymywania paliw sztucznych. W wyniku ich przerobu otrzymuje się paliwa o pożądanym stanie skupienia i różnych właściwościach potrzebnych dla konkretnych celów.

Znaczenie gospodarcze paliw jest tym większe, że poza rolą źródła energii, stanowią one ogromnie ważny surowiec w przemyśle chemicznym.

Według stanu skupienia paliwa dzielimy na stałe, ciekłe i gazowe, a według ich pochodzenia na naturalne i sztuczne. Poniżej zamieszczony jest wykaz najważniejszych paliw.

#### PALIWA NATURALNE

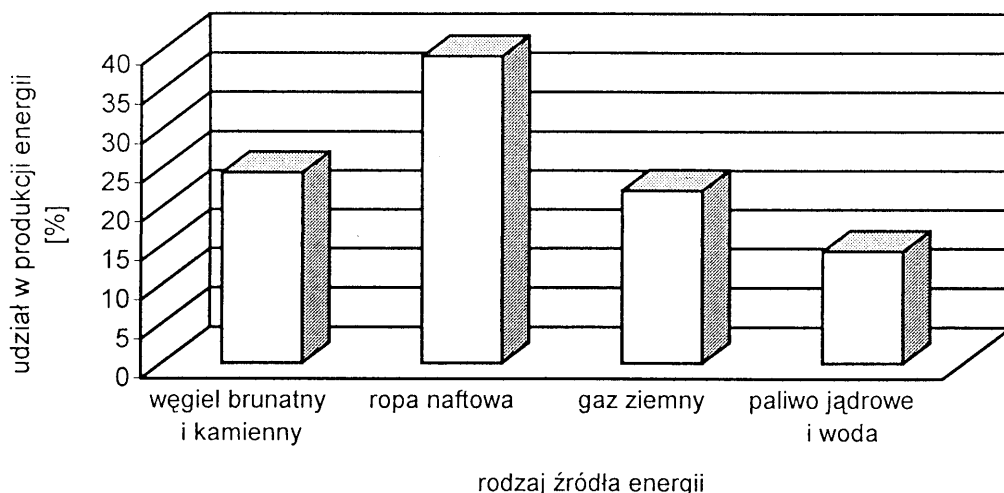
- stałe – węgiel kamienny i brunatny, antracyt, drewno, torf,
- ciekłe – ropa naftowa,
- gazowe – gaz ziemny.

#### PALIWA SZTUCZNE

- stałe – koks, półkoks, brykiety węglowe, węgiel drzewny,
- ciekłe – produkty destylacji ropy naftowej: benzyna, nafta, olej gazowy, mazut, smoła z węgla kamiennego i brunatnego, benzyny syntetyczne, alkohole,
- gazowe – gaz koksowniczy, gaz wielkopiecowy, biogaz, gaz kopalniany, gaz ze zgazowania paliw stałych lub pozostałości z przerobu ropy naftowej.

## Struktura wykorzystania różnych źródeł energii – paliw do produkcji energii na świecie i w Polsce

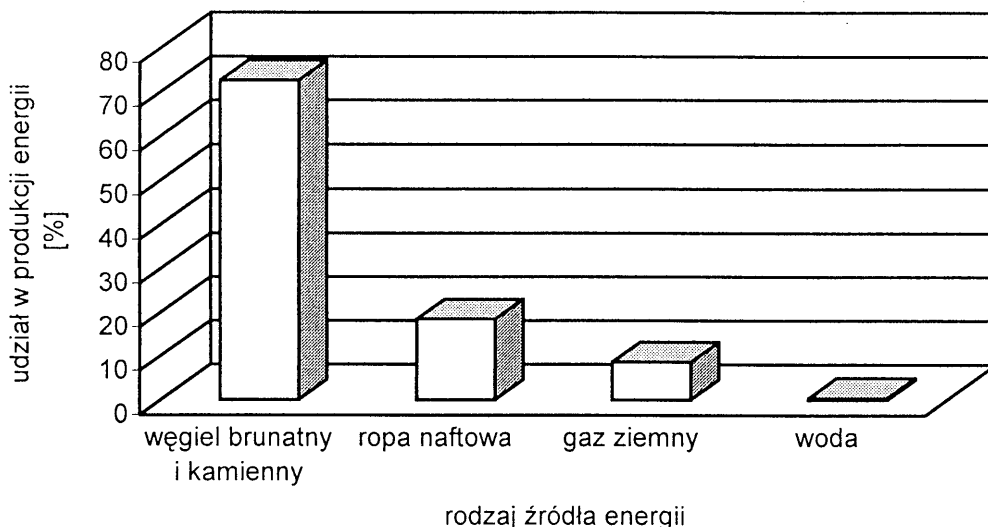
Wykorzystanie różnego rodzaju paliw do produkcji energii jest bardzo zróżnicowane i zależy między innymi od rejonu świata i stopnia uprzemysłowienia danego kraju. Faktem jest, że kraje rozwinięte zamieszkałe przez około 30 % ludności świata zużywają około 70 % paliw. Natomiast kraje rozwijające się, w których mieszka 70 % ludności naszego globu, zużywają tylko 30 % paliw. Energia otrzymywana jest z różnych nośników energii, a uzależnione jest to między innymi od dostępu danego państwa do określonych zasobów paliwa czy dysponowaniem określonego rodzaju technologii. Wykres 5.2.1. przedstawia udział różnych nośników energii w jej produkcji na świecie.



Wykres 5.2.1. Struktura wykorzystania różnych źródeł energii do produkcji energii na świecie (dane z roku 2000)

W skali świata, do produkcji energii korzysta się w największym stopniu z ropy naftowej, następnie z węgla i gazu ziemnego. Udział w tej produkcji paliwa jądrowego i źródeł odnawialnych, głównie wody, dochodzi do 15 %.

Struktura produkcji energii w Polsce została przedstawiona na wykresie 5.2.2. Wyraźnie widać, że polska gospodarka oparta jest głównie na paliwach stałych, a podstawowym nośnikiem energii jest węgiel kamienny i brunatny – ich udział w produkcji energii jest



Wykres 5.2.2. Struktura wykorzystania różnych źródeł energii do produkcji energii w Polsce (dane z roku 2000)

większy niż 70 %. Na drugim miejscu sklasyfikowano ropę naftową. Udział gazu ziemnego wśród wykorzystywanych źródeł energii jest w Polsce mniejszy niż 10 %. Do roku 2020 prognozowany jest jednak trzykrotny wzrost zapotrzebowania na gaz ziemny dla pozyskiwania energii, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości spalane go węgla o około 25 %.

## 5.2.2. Rodzaje paliw gazowych

Do paliw gazowych wykorzystywanych obecnie w przemyśle zalicza się zarówno gazy naturalne, jak i wytworzone sztucznie, takie jak gaz ziemny, kopalniany, wielkopieczowy, koksowniczy, biogaz. Składnikami palnymi paliw gazowych są metan i inne gazowe węglowodory, tlenek węgla, wodór. Spośród niepalnych składników najczęściej obecne są w nich ditlenek węgla, azot oraz para wodna.

**Gaz ziemny** jest naturalnym, kopalnym, wysoko kalorycznym paliwem gazowym. Jego głównym składnikiem jest metan (70–98 %). Biorąc pod uwagę zawartość wyższych węglowodorów spotyka się dwie odmiany gazu ziemnego. Pierwsza z nich – sucha zawiera około 2 % tych węglowodorów, a mokra – do 50 %. Gaz ziemny suchy spalany w mieszaninie z powietrzem charakteryzuje się płomieniem mało świecącym, a gaz mokry intensywnie świecącym. W zależności od złoża, wartość opałowa gazu ziemnego znacznie się różni i może wynosić od 23,5 do 40 MJ/m<sup>3</sup>. W wielu opracowaniach stwierdza się, że przynajmniej przez 70 lat światowe zapotrzebowanie na gaz ziemny może być zaspokajane z już udokumentowanych złóż. Z innych prognoz wynika, że w najbliższych latach okres wystarczalności światowych zasobów gazu ziemnego może wzrosnąć do ponad 100 lat. Ocenia się także, że ogromne ilości metanu znajdują się w hydratách metanu (ciało stałe), zalegających na głębokości 400–500 m na dnie mórz i oceanów u wybrzeży kontynentów oraz na lądzie pod wieczną zmarzliną. Jednak obecnie brak technicznych rozwiązań dla ich przemysłowej eksploatacji. Największe wydobycie gazu jest w krajach WNP, Europy Środkowej i Wschodniej – 39 % światowego wydobycia oraz w Stanach Zjednoczonych – 22,7 %. W Polsce udokumentowane zasoby gazu ziemnego wynoszą 146 mld m<sup>3</sup>, ale z szacunków wynika, że są one dużo większe i określa się je na około 630 mld m<sup>3</sup>.

W porównaniu z innymi paliwami gaz ziemny ma wiele zalet powodujących, że zwiększa się jego wykorzystanie energetyczne. Do tych korzystnych cech należy zaliczyć:

- łatwość wstępnego oczyszczania (szczególnie w porównaniu z węglem),
- brak emisji popiołów oraz innych zanieczyszczeń przy jego spalaniu,
- dwukrotnie mniejsza ilość CO<sub>2</sub> powstającego przy spalaniu w porównaniu do węgla kamiennego, w odniesieniu do tego samego efektu cieplnego,
- możliwość katalitycznego spalania w temperaturach, w których nie powstają tlenki azotu,
- uzyskiwanie większych sprawności cieplnych urządzeń,
- łatwość i bezpieczeństwo przy obsłudze urządzeń opalanych gazem,
- brak potrzeby magazynowania u bezpośredniego użytkownika.

**Gaz kopalniany** jest jedną z odmian gazu ziemnego – towarzyszy pokładom węgla kamiennego i pozyskuje się go jako produkt uboczny przy wydobywaniu węgla kamiennego. Jest mieszaniną metanu i powietrza, a jego wartość opałowa wynosi około 23 MJ/m<sup>3</sup>. W stanie sprężonym do około 0,8 MPa wykorzystywany jest jako paliwo, zamiast gazu ziemnego lub koksowniczego.

**Gaz wielkopieczowy** powstaje podczas wytapiania surówki w wielkim piecu. W jego skład wchodzi duża ilość gazów niepalnych, wskutek czego wartość opałowa tego paliwa jest niska i waha się w granicach 3,9 do 4,7 MJ/m<sup>3</sup>. Gaz ten jest używany do opalania kotłów parowych i sporządzania mieszanek gazowych. W mieszaninie z powietrzem pali się płomieniem słabo świecącym.

**Gaz koksowniczy** powstaje w wyniku suchej destylacji węgla kamiennego w bateriach koksowniczych. Głównymi składnikami gazu koksowniczego są wodór (około 50 %), metan (około 30 %) i tlenek węgla (około 7 %). Wartość opałowa gazu koksowniczego jest dość duża i średnio wynosi  $18 \text{ MJ/m}^3$  ( $15,8\text{--}20 \text{ MJ/m}^3$ ). Gaz ten jest paliwem przemysłowym nadającym się do dalekiego transportu i stosowanym do opalania pieców.

**Biogaz** jest paliwem sztucznym, otrzymywanym w wyniku procesów biochemicznych zachodzących w materii organicznej w warunkach beztlenowych (fermentacja metanowa). Substancje organiczne są składnikiem między innymi takich odpadów, jak odpady komunalne czy osady pościekowe. W wyniku fermentacji metanowej, substancje te (węglowodory, białka, tłuszcze) pod wpływem mikroorganizmów rozkładają się do metanu, ditlenku węgla i wody. Technologie wytwarzania biogazu najczęściej wykorzystywane są do przetwarzania osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków. Liczba tego typu instalacji działających w Europie wynosi około 800, zaś w Polsce znajduje się ich około 50. Na składowiskach odpadów komunalnych są także budowane instalacje do pozyskiwania powstającego samoistnie biogazu. Przykładem tego są składowiska odpadów w Bydgoszczy, Grudziądzu oraz Poznaniu. W warunkach polskich, wartość opałowa biogazu otrzymywanego z osadów pościekowych wynosi około  $16\text{--}18 \text{ MJ/m}^3$ , a z odpadów komunalnych waha się od  $7$  do  $18 \text{ MJ/m}^3$ . Tak szeroki zakres wartości opałowej związany jest nie tylko z różnym składem odpadów komunalnych, ale również z warunkami panującymi wewnątrz składowiska (temperatura, pH, zawartość wody).

### 5.2.3. Wartość opałowa i ciepło spalania oraz sposoby ich wyznaczania

Jedną z najważniejszych wielkości charakteryzujących paliwa przemysłowe, pod względem ich przydatności ekonomicznej i technologicznej, jest ilość ciepła, jaką uzyskuje się przy ich spalaniu. Ciepło uzyskiwane podczas spalania paliwa zależy nie tylko od rodzaju paliwa, ale także od warunków, w jakich odbywa się reakcja spalania (ciśnienie, temperatura). W przypadku gdy jednym z produktów spalania jest para wodna o temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , to ilość uzyskanego ciepła będzie mniejsza niż wówczas, gdy produktem spalania jest woda w stanie ciekłym o tej samej temperaturze. Wynika z tego, że dla oceny jakości różnych paliw należy stosować takie same (lub prawie takie same) warunki ich spalania.

**Ciepłem spalania** ( $Q_{sp}$ ) zwanym dawniej górną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, która powstaje przy zupełnym spalaniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, w warunkach, w których produkty spalania oziębiają się do temperatury substratów a powstała woda występuje w stanie skroplonym.

**Wartością opałową** ( $Q_{op}$ ) zwaną dawniej dolną wartością opałową, nazywa się ilość ciepła, którą uzyskuje się przy zupełnym spalaniu jednostki masy paliwa stałego lub ciekłego albo jednostki objętości paliwa gazowego, gdy woda w gazach spalinowych ochłodzonych do temperatury substratów pozostaje w postaci pary wodnej.

W praktyce większe znaczenie ma wartość opałowa, określa ona bowiem tę ilość ciepła powstającego przy spalaniu danego paliwa, która może być użytecznie wykorzystana. Wartości opałowe różnych rodzajów paliw zostały przedstawione w tabeli 5.2.1.

Jednostkami ciepła spalania i wartości opałowej gazu są:  $\text{MJ/kg}$ ,  $\text{MJ/m}^3$  (układ SI), oraz często jeszcze spotykane, chociaż już nielegalne,  $\text{kcal/m}^3$ .

Ciepło spalania i wartość opałową można wyznaczyć na drodze pośredniej – na podstawie analizy paliwa lub bezpośrednio – przez pomiar kalorymetryczny.

W przypadku paliw gazowych, ciepło spalania ( $Q_{sp}$ ) można wyliczyć jako sumę iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości ciepła spalania tych składników, korzystając ze wzoru 5.2.1.

Tabela 5.2.1. Wartość opałowa różnych rodzajów paliw

Paliwo	Wartość opałowa [MJ/kg]
Węgiel kamienny	19-32,7
Węgiel brunatny	6,7-16
Torf (podsuszony)	10-16
Drewno (podsuszone)	12,5-15,5
Koks	28-30
Ropa naftowa	44
Mazut	38,5-40
Olej opałowy	40

$$Q_{sp} = \sum_{i=1}^n Q_{oi} \cdot C_i \quad (5.2.1)$$

gdzie:  $Q_{oi}$  – ciepło spalania składnika  $i$  w paliwie gazowym [MJ/m<sup>3</sup>],  
 $C_i$  – zawartość składnika  $i$  w paliwie gazowym [części objętościowe].

Wartością opałową ( $Q_{op}$ ) paliwa gazowego jest suma iloczynów zawartości poszczególnych składników gazu i wartości opałowej tych składników. Oblicza się ją z następującego wzoru:

$$Q_{op} = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot C_i \quad (5.2.2)$$

gdzie:  $Q_i$  – wartość opałowa składnika  $i$  w paliwie gazowym [MJ/m<sup>3</sup>],  
 $C_i$  – zawartość składnika  $i$  w paliwie gazowym [części objętościowe].

Przy obliczaniu  $Q_{sp}$  i  $Q_{op}$  korzysta się z danych liczbowych wartości opałowej i ciepła spalania różnych składników gazu, zawartych w tabeli 5.2.2.

Tabela 5.2.2. Ciepło spalania i wartość opałowa różnych składników paliw gazowych w temperaturze 0°C pod ciśnieniem 0,1 MPa

Składnik paliwa gazowego	Ciepło spalania [MJ/m <sup>3</sup> ]	Wartość opałowa [MJ/m <sup>3</sup> ]
Metan	39,82	35,88
Etan	70,31	64,36
Propan	101,21	93,18
n-butan	133,80	123,57
i-butan	132,96	122,78
Pentany	169,27	156,63
Heksany	187,40	173,17
Heptany	216,88	200,55
Oktany	246,18	227,76
Nonany	276,33	256,23
Benzen	162,15	155,67
Toluen	176,26	168,18
Wodór	12,75	10,79
Tlenek węgla	12,64	12,64
Siarkowodór	25,35	23,37

Często w praktyce, w przypadku niektórych paliw gazowych, ich wartość opałową ( $Q_{op}$ ) można obliczyć z następującego wzoru:

$$Q_{op} = 127 \cdot CO + 108 \cdot H_2 + 360 \cdot CH_4 + 598 \cdot C_2H_4 + 147 \cdot H_2S \quad [\text{kJ/m}^3] \quad (5.2.3)$$

gdzie:  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $H_2S$  wyrażają zawartości wymienionych składników w paliwie gazowym, w % objętościowych.

#### 5.2.4. Kalorymetryczne wyznaczanie ciepła spalania i wartości opałowej gazu

Eksperymentalne wyznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych wykonuje się najczęściej w kalorymetrze Junkersa. Oznaczenie polega na tym, że znana objętość gazu spalając się w kalorymetrze ogrzewa strumień jednostajnie przepływającej wody. Znając przyrost temperatury wody, jej masę, ciepło właściwe wody oraz ilość spalanego gazu, zużytego na ogrzanie wody można obliczyć ciepło spalania gazu. Odbierając równocześnie skroploną wodę pochodzącą ze spalin i określając jej masę można wyliczyć wartość opałową.

Schemat układu do wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych przedstawiony jest na rysunku 5.2.3. W skład zestawu kalorymetru wchodzi:

- I – licznik gazowy do odmierzania objętości spalanego gazu,
- II – regulator ciśnienia, służący do wyrównania i stabilizacji ciśnienia gazu odprowadzonego z licznika do palnika kalorymetru,
- III – nawilżacz powietrza doprowadzonego do spalania gazu w kalorymetrze,
- IV – kalorymetr Junkersa wraz z palnikiem,
- V – odbieralnik ogrzanej wody,
- VI – odbieralnik skroplin,
- VII – urządzenie przelewowe regulujące równomierność przepływu wody przez kalorymetr.

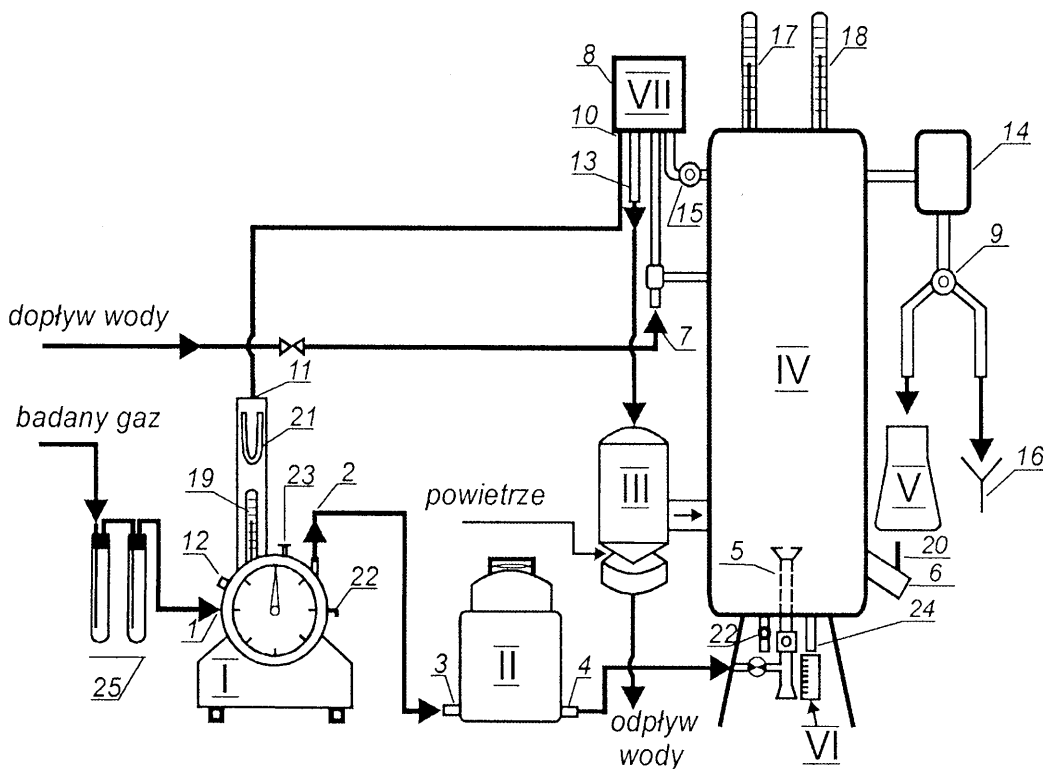
Licznik gazowy zaopatrzony jest w manometr wodny (21), przy pomocy którego określa się nadciśnienie odmierzanego gazu względem ciśnienia atmosferycznego. Temperaturę gazu, niezbędną do określenia ciśnienia nasyconej pary wodnej w spalonym gazie, odczytuje się na termometrze (19) licznika. Do napełniania licznika wodą służy króciec zamknięty śrubą (23), a do kontroli jej poziomu w liczniku – zawór (22). Napełnianie termostatującego płaszcza licznika wodą odbywa się poprzez urządzenie przelewowe (VII). Do odpływu wody termostatującej służy króciec odprowadzający (12). Regulator ciśnienia gazu (II) zaopatrzony jest w dzwon, którego ciężar reguluje się obciążnikami nakładanymi w jego górnej części. Gaz doprowadzany jest dalej do palnika z zaworem (5), przy pomocy którego można regulować ilość spalanego gazu. W celu zapalenia gazu w palniku wyjmuje się go z kalorymetru.

Nawilżacz powietrza doprowadzonego do spalania gazu (III) zasilany jest wodą z urządzenia przelewowego przewodem (13). Wlot powietrza do nawilżacza umiejscowiony jest na dole tego urządzenia, skąd nawilżone przechodzi do komory spalania kalorymetru.

Kalorymetr zasilany jest wodą wpływającą do niego poprzez końcówkę (7) i urządzenie przelewowe (8). Do regulacji strumienia wody przepływającej przez kalorymetr służy regulator (15) zaopatrzony w skalę. Temperaturę wody doprowadzonej do kalorymetru mierzy się, z dokładnością  $0,1^\circ\text{C}$ , termometrem (17), a odprowadzonej z kalorymetru – termometrem (18). Woda odprowadzana przepływa przez kran trójdrożny (9), przy pomocy którego kieruje się ją albo do zlewu, albo do odbieralnika.

Szczegółowy schemat budowy kalorymetru Junkersa przedstawiono na rysunku 5.2.4.

Model kalorymetru, który wykorzystywany jest do oznaczenia wartości opałowej dostosowany został do nadciśnienia badanego gazu wynoszącego około 10 cm słupa wody



Rysunek 5.2.3. Schemat zestawu z kalorymetrem Junkersa do wyznaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliw gazowych (1, 2 – wejście i wyjście gazu do i z licznika gazowego; 3, 4 – wejście i wyjście gazu do i z regulatora ciśnienia; 5 – palnik z zaworem; 6 – odprowadzenie spalin; 7 – końcówka zasilania kalorymetru wodą; 8 – urządzenie przelewowe (regulator równomierności przepływu wody przez kalorymetr); 9 – kran trójdrożny; 10, 11 – końcówki przewodów napełniania płaszcza licznika wodą termostatującą; 12 – odprowadzenie wody termostatującej licznik; 13 – zasilanie wodą nawilżacza kalorymetru; 14 – przelew; 15 – regulator przepływu wody przez kalorymetr; 16 – zlew; 17 – termometr do pomiaru temperatury wody wpływającej do kalorymetru; 18 – termometr do pomiaru temperatury wody wypływającej z kalorymetru; 19 – termometr licznika; 20 – termometr do pomiaru temperatury spalin; 21 – manometr gazu wchodzącego do licznika; 22 – zawór do całkowitego opróżniania kalorymetru z wody; 23 – króciec do napełniania licznika wodą; 24 – odprowadzenie skroplin; 25 – układ redukcji nadciśnienia gazu zasilającego kalorymetr)

względem ciśnienia atmosferycznego. Nadciśnienie badanego gazu może być większe i dlatego między dopływem badanego gazu a licznikiem włącza się układ umożliwiający redukcję ciśnienia gazu. Układ ten, na rysunku 5.2.3 zaznaczony jako (25), przedstawiono na rysunku 5.2.5. Składa się on z manometru wodnego (27), który mierzy nadciśnienie badanego gazu w jego źródle ( $h_1$ ) oraz z wodnego reduktora ciśnienia (28), przy pomocy którego obniża się nadciśnienie gazu o ciśnienie słupa wody ( $h_2$ ). Nadciśnienie gazu ( $h$ ) wychodzącego z reduktora wynosi:

$$h = h_1 - h_2$$

gdzie:  $h$  – nadciśnienie gazu zasilającego licznik i kalorymetr; powinno wynosić około 10 cm słupa wody (nie może być wyższe),

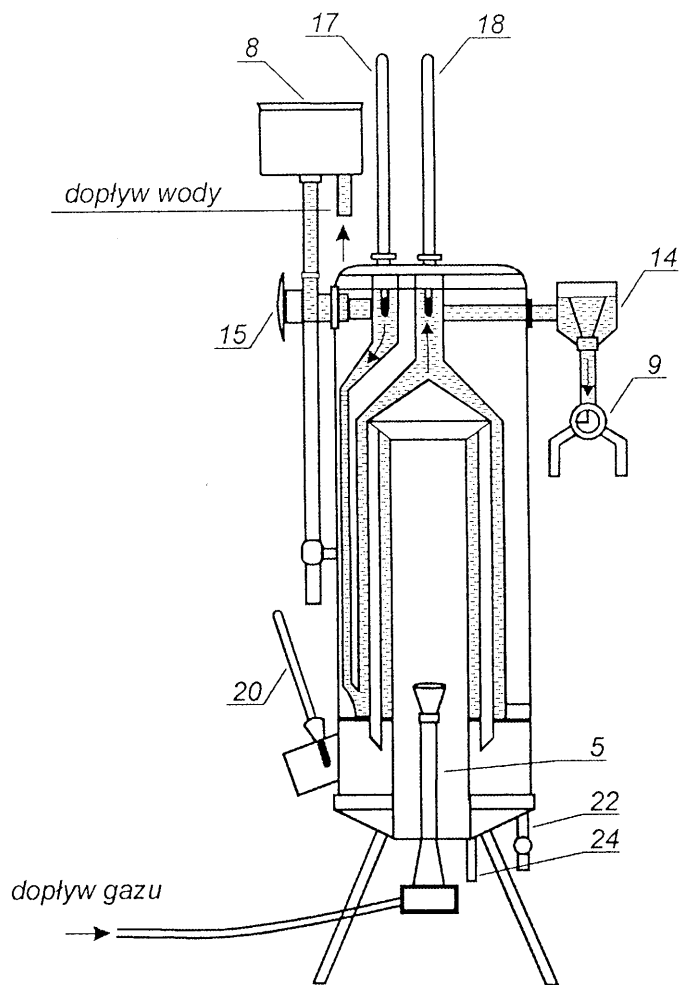
$h_1$  – nadciśnienie gazu w sieci komunalnej,

$h_2$  – nadciśnienie gazu pozostającego w reduktorze ciśnienia (28).

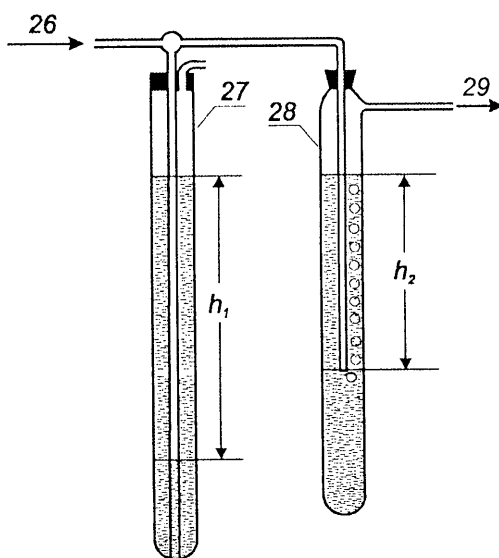
## Wykonanie oznaczenia wartości opałowej i ciepła spalania gazu

W celu eksperymentalnego wyznaczenia wartości opałowej i ciepła spalania gazu należy zestawić układ pomiarowy zgodnie z rysunkiem 5.2.3. Następnie kolejno wykonać następujące czynności:





Rysunek 5.2.4. Schemat kalorymetru Junkersa (oznaczenia jak na rysunku 5.2.3)



Rysunek 5.2.5. Schemat układu umożliwiającego redukcję ciśnienia gazu podawanego do kalorymetru Junkersa (26 – wejście badanego gazu, 27 – manometr wodny, 28 – wodny reduktor ciśnienia, 29 – wyjście badanego gazu do licznika (I) zestawu kalorymetru Junkersa)

### 1. Doprowadzić wodę do kalorymetru

Podczas ostrożnego odkręcania kranu sieci wodociągowej obserwuje się z góry urządzenie przelewowe (VII) i ustala taki strumień wody, aby przelewający się jej nadmiar zraszał nawilżacz (III) jak najobficiej, ale aby odpływająca woda nie przelewała się przez brzegi dolnego zbiornika zraszacza. Wodę przepływającą przez kalorymetr kieruje się w tym czasie do zlewu ustawiając w odpowiednim położeniu kran (9).

### 2. Doprowadzić gaz do kalorymetru

W tym celu wyjmuje się palnik (5) z kalorymetru, jego zaworem zamyka dopływ gazu, a następnie powoli otwiera się zawór instalacji z badanym gazem. Po wyrównaniu ciśnienia w całym zestawie kalorymetru zanotować nadciśnienie ( $h_1$ ) gazu doprowadzanego ze źródła, nadciśnienie zredukowane przez reduktor wodny ( $h_2$ ) i obliczyć nadciśnienie gazu ( $h$ ) kierowanego do licznika (I). Ciśnienie gazu ( $h$ ) powinno być równe odczytanemu na manometrze (21) licznika.

### 3. Uruchomić kalorymetr

Po stwierdzeniu szczelności układu zasilania palnika gazem (brak wydobywających się pęcherzyków gazu z wewnętrznej rurki reduktora ciśnienia (28)) należy odkręcić zawór palnika, zapalić wypływający gaz i tak wyregulować natężenie jego przepływu, aby płomień nie był kopcący ani zbyt duży. Po odkręceniu kurka palnika zaczyna obracać się wskazówka licznika (I). Zapalony palnik należy wprowadzić do wnętrza kalorymetru, montując go na zaczepach. Temperatura wody odpływającej z kalorymetru powinna zacząć wzrastać i po kilkunastu minutach ustalić się. Różnica pomiędzy temperaturą wody zimnej i ogrzanej powinna wynosić od 10 do 20°C. Zaworem (15) można zwiększyć lub zmniejszyć szybkość przepływu wody, a więc i jej temperaturę po ogrzaniu.

### 4. Wykonać oznaczenie

Po osiągnięciu stałej temperatury wody dopływającej i odpływającej z kalorymetru oraz po ustaleniu się szybkości odpływu skroplin należy odczekać, aż wskazówka licznika gazu dojdzie do zera. W momencie jej przechodzenia przez zero przekręcić kran (9) i wodę wypływającą z kalorymetru skierować do odbieralnika wody (V). Jednocześnie pod rurkę odpływu skroplin (24) podstawia się mały (20–25 cm<sup>3</sup>) cylinder miarowy (VI). Dla każdego dm<sup>3</sup> spalane go gazu, w jego połowie (0,5 dm<sup>3</sup>, 1,5 dm<sup>3</sup>, itd., na tarczy licznika) odczytuje się temperaturę wody dopływającej i odpływającej. W ten sposób należy spalić 10 dm<sup>3</sup> badanego gazu. Temperatury wody i inne dane notuje się według wzoru tabeli 5.2.3). W chwili przechodzenia wskazówki licznika przez ostatnią działkę odmierzanej objętości 10 dm<sup>3</sup> gazu (na skali licznika – ponownie zero) tak ustawić kran (9), aby strumień ogrzanej wody wypływającej z kalorymetru został skierowany do zlewu. Równocześnie odstawia się cylinderek ze skroplinami. W czasie trwania oznaczenia należy również zanotować temperaturę gazu i jego nadciśnienie (w mm H<sub>2</sub>O). Objętość skroplin odczytuje się bezpośrednio w cylindrze miarowym (VI), a objętość wody zebranej w odbieralniku odmierza się dużym cylindrem miarowym (2–2,5 dm<sup>3</sup>) lub określa na drodze ważenia.

Oznaczenie wartości opałowej w kalorymetrze należy przeprowadzić dwukrotnie. Wszystkie parametry niezbędne do obliczenia wartości opałowej i ciepła spalania należy zamieścić w sprawozdaniu z wykonanego oznaczenia.

#### *Uwagi:*

- 1. Podczas oznaczenia należy również kontrolować temperaturę spalin. Nie powinna ona odbiegać od temperatury otoczenia.*
- 2. Dopływ wody do kalorymetru można zamknąć jedynie po uprzednim wyjęciu palnika z wnętrza kalorymetru.*

Tabela 5.2.3. Dane\* z pomiaru ciepła spalania i wartości opałowej gazu

temperatura gazu (termometr (19))	$t = 22^{\circ}\text{C}$
nadciśnienie gazu (manometr (21))	$h = 92 \text{ mm H}_2\text{O}$
objętość spalonego gazu (po kalibracji licznika**)	$V = 9,96 \text{ dm}^3$
objętość skroplin	$v = 0,015 \text{ dm}^3$
masa skroplin	$s = 15,0 \text{ g}$
objętość odebranej wody	$v_w = 7,570 \text{ dm}^3$
masa odebranej wody	$m = 7570 \text{ g}$
ciśnienie barometryczne	$P = 745 \text{ mm Hg}$
ciśnienie cząstkowe pary wodnej w temperaturze, jaką miał spalany gaz (z tabeli 5.2.5)	$p_w = 19,827 \text{ mm Hg}$

Objętość spalonego gazu [dm <sup>3</sup> ]	Temperatura wody wchodzącej [°C]		Temperatura wody wychodzącej [°C]	
	pomiar 1	pomiar 2	pomiar 1	pomiar 2
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
wartość średnia				

\* Dane w tabeli mają jedynie wartość przykładową.

\*\* Sposób kalibracji licznika opisano dalej.

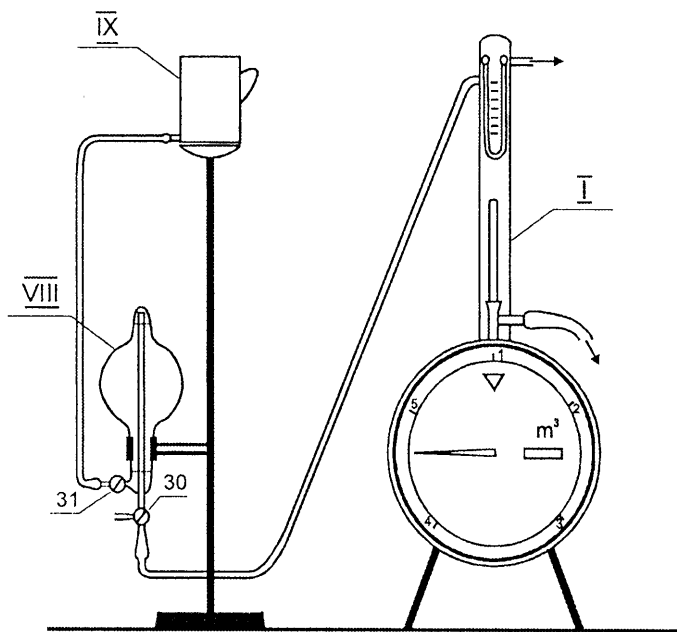
## Sprawdzanie prawidłowości działania licznika gazowego

Liczniki gazowe będące w ciągłym użyciu mogą ulec zanieczyszczeniu mało lotnymi składnikami przepływających gazów lub produktami korozji metalowych części licznika. Dlatego wskazane jest sprawdzenie prawidłowości wskazań licznika, polegające na przepuszczeniu przez niego dokładnie znanej objętości gazu. Zazwyczaj wykonuje się to przy pomocy specjalnego aspiratora, połączonego jak na rysunku 5.2.6. Aspirator (VIII) jest szklanym zbiornikiem o znanej objętości. W jego dolnej i górnej części zaznaczone są dwie kreski, pomiędzy którymi objętość wynosi dokładnie 1 dm<sup>3</sup>.

Boczny kran (31) aspiratora połączony jest miękkim węzłem gumowym z naczyniem poziomującym (IX), a dolny kran trójdrożny (30) – z wejściem gazu do licznika (I). Naczynie poziomujące ustawia się na półce statywu i po napełnieniu go wodą wypiera powietrze z węzła łączącego je z aspiratorem. Szybkość przepływu wody z naczynia poziomującego do aspiratora (lub odwrotnie – gdy naczynie poziomujące znajduje się na poziomie stołu) reguluje się większym lub mniejszym otwarciem kranu bocznego (31).

Powietrze z aspiratora może być kierowane do atmosfery lub do licznika, albo jego wypływ może być w ogóle zamknięty, zależnie od ustawienia kranu trójdrożnego (30).

Przed rozpoczęciem kalibracji licznika jego wskazówkę ustawia się na wybranej działce tarczy (najwygodniej – na zero). Wykorzystuje się do tego celu powietrze wypierane z aspiratora (naczynie (IX) ustawione na statywie). Przy małym przepływie wody z naczynia poziomującego do aspiratora wypływające z niego powietrze należy skierować kranem (30) do licznika. W chwili dojścia wskazówki do wybranej działki skali licznika kran (30) zamyka się, kierując wypływ powietrza do atmosfery i odcinając licznik od aspiratora. Następnie, obniżając naczynie poziomujące zasysa się powietrze z atmosfery do



Rysunek 5.2.6. Schemat układu do sprawdzania prawidłowości wskazań licznika gazowego (I – licznik gazowy z zestawu na rysunku 5.2.3, VIII – aspirator, IX – naczynie poziomujące, 30 – kran trójdrożny, 31 – kran jedno-drożny)

aspiratora, aż poziom wody w aspiratorze spadnie poniżej jego dolnej kreski. Nie wolno teraz zaciągnąć powietrza z licznika.

Kalibrację licznika przeprowadza się w ten sposób, że początkowo ustala się bardzo wolny wypływ wody z naczynia poziomującego do aspiratora przy kranie (1) ustawionym tak, aby powietrze wychodzące z aspiratora było skierowane do atmosfery. Następnie, przy przechodzeniu menisku wody przez dolną kreskę aspiratora, przekręca się odpowiednio kran (30) i kieruje powietrze do licznika. Po tym można ustalić większą szybkość wypływającej wody. Przed dojściem poziomu wody do górnej kreski aspiratora ponownie zmniejsza się szybkość jej przepływu, a w chwili przechodzenia menisku przez górną kreskę aspiratora zamyka się kran (30) doprowadzający powietrze do licznika i następnie kran (31) doprowadzający wodę do aspiratora. Na skali licznika odczytuje się położenie wskazówki i zapisuje w tabeli analogicznej do tabeli 5.2.4.). W analogiczny sposób kontynuuje się sprawdzanie objętości wskazywanych przez licznik dla kolejnych podziałek skali, zawsze startując od położenia wskazówki ustalonego po przetoczeniu z aspiratora poprzedniego 1 dm<sup>3</sup> powietrza – patrz przykładowe dane w tabeli 5.2.4.

W obliczeniach wartości opałowej gazu należy posługiwać się rzeczywistą objętością spalonego gazu – z przykładowych danych z tabeli 5.2.4 wynikałoby, że 10 dm<sup>3</sup> odmierzony przy pomocy takiego licznika (ze skalą 0–5 dm<sup>3</sup>) w rzeczywistości wynosiło tylko 9,96 dm<sup>3</sup>.

Tabela 5.2.4. Kalibracja licznika gazowego (przykład)

Położenie wyjściowe wskazówki	Objętość przetoczonego gazu [dm <sup>3</sup> ]	Położenie wskazówki po przetoczeniu 1 dm <sup>3</sup> gazu	Objętość wskazana przez licznik [dm <sup>3</sup> ]
0,00	1,00	1,03	1,03
1,03	1,00	2,03	1,00
2,03	1,00	2,98	0,95
2,98	1,00	3,98	1,00
3,98	1,00	4,98	1,00

# Obliczanie ciepła spalania i wartości opałowej gazu

## Ciepło spalania

Porównując ilość ciepła odebranego przez wodę przepływającą przez kalorymetr z ilością ciepła wydzielonego przez spalony w tym samym czasie gaz mamy:

$$m \cdot c \cdot \Delta t = Q_{sp} \cdot V_0 \quad (5.2.4)$$

skąd:

$$Q_{sp} = \frac{m \cdot c \cdot \Delta t}{V_0} \quad (5.2.5)$$

gdzie:  $m$  – masa ogrzanej wody, która przepłynęła przez kalorymetr podczas pomiaru wartości opałowej [g],  
 $\Delta t$  – średnia różnica temperatury wody wychodzącej i wchodzącej [K],  
 $c$  – ciepło właściwe wody [4,187 J/g·K],  
 $Q_{sp}$  – ciepło spalania suchego gazu [J/dm<sup>3</sup>],  
 $V_0$  – rzeczywista (w umownych warunkach normalnych: 273K i 760 mm Hg) objętość spalonego suchego gazu [dm<sup>3</sup>]:

$$V_0 = \frac{P \cdot V}{T} \cdot \frac{T_0}{P_0} \quad (5.2.6)$$

gdzie:  $P$  – ciśnienie cząstkowe spalanego gazu [mm Hg],  
 $V$  – objętość gazu w warunkach pomiaru, po uwzględnieniu kalibracji licznika [dm<sup>3</sup>],  
 $T$  – temperatura gazu w warunkach pomiaru [K],  
 $T_0$  – temperatura gazu w warunkach normalnych [273K],  
 $P_0$  – ciśnienie gazu w warunkach normalnych [760 mm Hg].

Ciśnienie cząstkowe spalanego gazu ( $P$ ) określa się na podstawie danych z pomiaru eksperymentalnego:

$$P = b + \frac{h}{13,5} - P_w \quad (5.2.7)$$

gdzie:  $b$  – ciśnienie barometryczne w czasie oznaczenia [mm Hg],  
 $h$  – nadciśnienie gazu względem ciśnienia barometrycznego, odczytane na manometrze licznika [mm H<sub>2</sub>O],  
13,5 – przelicznik sprowadzający wysokość słupa wody do wysokości słupa rtęci,  
 $P_w$  – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w temperaturze pomiaru objętości spalanego gazu, odczytane z tabeli 5.2.5 [mm Hg].

Wprowadzając do równania (5.2.6) równanie (5.2.7) otrzymujemy:

$$V_0 = V \cdot \frac{b + \frac{h}{13,5} - P_w}{T} \cdot \frac{273}{760} \quad (5.2.8)$$

Po wstawieniu równania (5.2.8), określającego objętość spalonego suchego gazu, zredukowaną do warunków normalnych, do wyrażenia (5.2.5) można obliczyć ciepło spalania gazu:

$$Q_{sp} = \frac{m \cdot c \cdot \Delta t}{V} \cdot \frac{T}{b + \frac{h}{13,5} - P_w} \cdot \frac{760}{273} \quad [\text{J/dm}^3] \quad (5.2.9)$$

Tabela 5.2.5. Ciśnienie cząstkowe nasyconej pary wodnej

Temperatura gazu [°C]	Ciśnienie pary H <sub>2</sub> O [mm Hg]	Temperatura gazu [°C]	Ciśnienie pary H <sub>2</sub> O [mm Hg]
15	12,788	23	21,068
16	13,634	24	22,377
17	14,530	25	23,756
18	15,477	26	25,209
19	16,477	27	26,739
20	17,535	28	28,349
21	18,650	29	30,043
22	19,827	30	31,824

## Wartość opałowa

Za podstawę do określenia wartości opałowej gazu przyjmuje się równanie bilansu ciepła:

$$m \cdot c \cdot \Delta t - (s \cdot Q_k) = Q_{op} \cdot V_0 \quad (5.2.10)$$

w którym ilość ciepła odebranego przez wodę przepływającą przez kalorymetr zmniejszona jest o ciepło wydzielone przy kondensacji pary wodnej. W równaniu tym znaczenie symboli jest takie samo jak w równaniu (5.2.5), oraz:

$Q_{op}$  – wartość opałowa gazu [J/dm<sup>3</sup>],

$s$  – masa skroplin [g],

$Q_k$  – ciepło wydzielane przy kondensacji 1 g H<sub>2</sub>O [2,257·10<sup>3</sup> J/g].

Przekształcając równanie (5.2.10) i wprowadzając do niego zależność (5.2.8) uzyskuje się wyrażenie do obliczenia wartości opałowej gazu:

$$Q_{op} = \frac{m \cdot c \cdot \Delta t - (s \cdot Q_k)}{V} \cdot \frac{T}{b + \frac{h}{13,5} - P_w} \cdot \frac{760}{273} \quad [\text{J/dm}^3] \quad (5.2.11)$$

## 5.2.5. Opis ćwiczenia

### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie w zagadnienia związane z problemem oceny jakości paliw gazowych poprzez określenie najważniejszych wielkości charakteryzujących paliwa przemysłowe, to jest ich wartości opałowej i ciepła spalania.

### Zadanie

Wyznaczyć ciepło spalania i wartość opałową paliwa gazowego przy pomocy kalorymetru Junkersa.

## Sprzęt

1. Kalorymetr Junkersa wraz z oprzyrządowaniem, według rysunku 5.2.3.
2. Kolba Erlenmayera 10 dm<sup>3</sup>.
3. Cylinder miarowy 25 cm<sup>3</sup>.
4. Cylinder miarowy 2500 cm<sup>3</sup>.
5. Zlewka 250 cm<sup>3</sup>.
6. Barometr ciśnienia atmosferycznego.
7. Zestaw do kalibracji licznika gazowego, według rysunku 5.2.6.

## Wykonanie ćwiczenia

1. Przeprowadzić eksperymentalne wyznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej paliwa gazowego – gazu z sieci komunalnej – przy pomocy kalorymetru Junkersa (w sposób opisany w rozdziale 5.2.4).
2. Sprawdzić prawidłowość wskazań licznika gazowego używanego podczas oznaczania wartości opałowej gazu (w sposób opisany w rozdziale 5.2.4).
3. Obliczyć wartości ciepła spalania i wartości opałowej badanego gazu (w sposób opisany w rozdziale 5.2.4).
4. Wyniki pomiarów i obliczenia przedstawić w sprawozdaniu z wykonanego ćwiczenia.

## Literatura

1. Praca zbiorowa, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1965.
2. Niekrasow B., *Chemia ogólna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1956.
3. Molenda J., *Gaz ziemny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993.
4. Wandrasz J., Nadziakiewicz J., *Paliwa z odpadów*, Helion, Warszawa 1998.
5. Machocki A., Denis A., *Catalytic combustion of natural gas*, Polish Journal of Environmental Studies, 9, Supplement I (2000) 35–38.
6. Lee S., *Methane and its derivatives*, Marcel Dekker, New York 1997.
7. Suess E., Bohrmann G., Greinert J., Lausch E., *Świat Nauki*, 2 (2000) 38–47.
8. Jarosiński J., *Techniki czystego spalania*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
9. Waszak S., Waclawik J., *Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym*, tom 2, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1956.
10. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, tom 3, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954.